

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RÍO CUARTO
Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales

Departamento de Química



*CREER ... CREAR ...
CRECER ...*

Tesis Doctoral en Ciencias Químicas

**GENERACIÓN DE NUEVOS SISTEMAS SUPRAMOLECULARES POR
AUTOENSAMBLADO DE SURFACTANTES “GEMINI”.
APLICACIONES.**

Tesista: Lic. Victor Ezequiel Cuenca

Director: Dr. N. Mariano Correa

Co-Director: Dr. R. Darío Falcone

Río Cuarto, Córdoba. Agosto 2016

Año 2016

UNIVERSIDAD NACIONAL DE RIO CUARTO

Facultad de Ciencias Exactas Físico-Químicas y Naturales

Departamento de Química

DIRECTOR: Dr. N. Mariano Correa

CO-DIRECTOR: Dr. R. Darío Falcone

MIEMBROS DE LA COMISIÓN ASESORA Y JURADO DE LA DEFENSA ORAL Y PÚBLICA

Nombre y apellido: _____ **Lugar de trabajo:** _____

Firma: _____ **Aclaración:** _____

Nombre y apellido: _____ **Lugar de trabajo:** _____

Firma: _____ **Aclaración:** _____

Nombre y apellido: _____ **Lugar de trabajo:** _____

Firma: _____ **Aclaración:** _____

DEFENSA ORAL Y PÚBLICA

Lugar y fecha: _____

Calificación: _____

“No matter where you go, there you are.”

- Buckaroo Banzai

AGRADECIMIENTOS

La presente tesis no podría haberse realizado sin la infaltable ayuda de muchas personas y a ellos, a través de este medio les hago llegar mi profundo agradecimiento. A mi director de Tesis, el Dr. N. Mariano Correa por el tiempo y dedicación que me brindó a lo largo de mi tesis. A mi codirector de Tesis, el Dr. R. Darío Falcone por su paciencia, invaluable ayuda y predisposición durante estos años. A la Dra. Juana J. Silber a quien guardo una profunda admiración.

A los integrantes del jurado, Dra. Fabiana D’eramo, Dr. Diego Acevedo, y Dr. Julio Podestá, por sus aportes y consejos, invaluable en el desarrollo de esta tesis, y por el tiempo y disposición brindados en todo momento.

A mis padres que me han sabido sostener en los tiempos difíciles y han sabido disfrutar de los tiempos felices. A mis hermanos Gabriel, Verónica y Cristian a quienes les debo más de lo que me alcanza la vida para devolverles.

A mis amigos de Bahía y mis amigos de Rio Cuarto, que me mantuvieron cuerdo con su afecto y dedicación en los momentos de necesidad. Al Gran Becario, el grupo de ayuda al becario más grande de Rio Cuarto, sin el cual esta tesis no hubiera llegado a buen puerto.

Rosita, Cacho, Marisel y las secretarias del departamento por la inmensa disposición y colaboración que me brindaron en todo momento, asimismo por la paciencia y comprensión. A CONICET por brindarme el apoyo financiero, sin el cual no hubiera sido posible la realización de mi doctorado.

A la Universidad Nacional de Rio Cuarto por darme la oportunidad de formarme como Doctor. A todas las personas que de alguna u otra forma contribuyeron en mi vida para llegar a esta instancia.

RESUMEN

Las micelas inversas son agregados moleculares que se obtienen cuando se solubiliza un surfactante en un solvente orgánico de baja polaridad. Dichos agregados son capaces de disolver una cantidad apreciable de agua y otros solventes polares en su interior. La interfaz de estos agregados ofrece un medio único para que ocurran diferentes procesos. Los surfactantes Gemini son surfactantes compuestos por dos zonas anfifílicas unidas a nivel de cabeza polar por un espaciador. Dentro de los surfactantes Gemini el bromuro de etilendiil- α,ω -bis-(dimetiladodecil amonio) (G12-2-12) es el que presenta las propiedades interfaciales más interesantes debido a su pequeño espaciador. En la presente tesis se realizó un estudio de la capacidad del surfactante G12-2-12 para formar micelas asistido por cosurfactantes (n-pentanol y n-octanol) así como una caracterización fisicoquímica de dichas micelas. Se determinó en qué región de la interfaz micelar se ubican los diferentes cosurfactantes y con qué parte de la molécula de G12-2-12 interaccionan. Se halló que el n-octanol se ubica en la interfaz micelar del lado de las colas hidrocarbonadas mientras que el n-pentanol se ubica del lado acuoso. Este comportamiento no se observa para el bromuro de dodeciltrimetil amonio (DATB) “monómero” del G12-2-12. A través de experimentos de ^1H -RMN se halló que la hidratación interfacial del Gemini involucra fuertemente a los metilenos del espaciador y llega hasta los metilenos β del surfactante. Este comportamiento da lugar a un crecimiento micelar atípico con incremento en el contenido acuoso. El conocimiento adquirido se utilizó en la síntesis de nanoclústeres y nanopartículas de oro controlando el proceso de nucleación a través de la interacción de los precursores con la interfaz catiónica, revelando así el potencial que presentan las micelas inversas de G12-2-12 como nanomoldes. También se estudiaron las propiedades interfaciales del surfactante G12-2-12 en agua, especialmente enfocada en explicar la presencia de una viscosidad “negativa” en los experimentos de oscilación de barreras. A través de estudios interfaciales se reveló la presencia de múltiples procesos de relajación ocurriendo simultáneamente con tiempos característicos de aproximadamente 5, 20 y 100 segundos al migrar hacia el seno de la solución desde la interfaz y 3, 60 y 2500 segundos al migrar en dirección opuesta. Estos procesos poseen naturaleza electrostática y son los responsables de la alta estabilidad de la espuma de estos surfactantes. Por último se utilizó la baja solubilidad de del G12-2-12 en heptano y su alta viscosidad en agua a concentraciones superiores a 0.1M para estudiar un sistema modelo de remediación mejorada por surfactante sobre antraceno en heptano con resultados prometedores.

ABSTRACT

Reverse micelles are molecular aggregates obtained when a surfactant is dissolved in an organic solvent with low polarity. Said aggregates are capable of dissolving water and other polar solvents inside the polar pool. The interface of these aggregates offers a unique way for different processes occur. Gemini surfactants are surfactants composed by two amphiphilic moieties bonded at the polar head level by a spacer. The Gemini surfactants ethylenediyl- α,ω -bis-(dimetiladodecil ammonium) (G12-2-12) presents notorious interfacial properties due to its small spacer. In this thesis a study of the ability of G12-2-12 surfactant to form micelles in presence of cosurfactants (n-pentanol and n-octanol) was performed and with a physicochemical characterization of said micelles. It was determined in which regions of the micelle interface cosurfactants are located and with which part of G12-2-12 they interact. It was found that n-octanol is located in the micellar side interface within the hydrocarbon tails while n-pentanol locates in the aqueous side. This behavior is not observed for dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB), "monomer" of G12-2-12. Through $^1\text{H-NMR}$ experiments it was found that the interfacial hydration strongly involves the methylenes in the spacer and reaches the β methylenes of the Gemini surfactant. This behavior results in an atypical micelar growth with the increase in water content. The knowledge gained was used in the synthesis of gold nanoclusters and nanoparticles, controlling nucleation process through the interaction of the precursors with the cationic interface, thus revealing the potential that G12-2-12 reverse micelles as nanoscaffolds.

The interfacial properties of the surfactant in water G12-2-12 were also studied especially focused on explaining the presence of a "negative" viscosity in oscillating barriers experiments. Through interfacial studies, the presence of multiple relaxation processes was revealed with characteristic times of 5, 20 and 100 seconds when surfactant molecules migrate to the bulk from the interface and 3, 60 and 2500 seconds when they migrate in the opposite direction. These processes have electrostatic nature and are responsible for the high foam stability of these surfactants. Finally the low solubility of G12-2-12 in heptane and the high viscosity in water solutions above 0.1M present were used to study a model system of surfactant-enhanced remediation on anthracene in heptane with promising results.

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	i
RESUMEN	ii
ABSTRACT	iii
ÍNDICE.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS	x
ÍNDICE DE TABLAS	xxv
RECURSOS FINANCIEROS PARA LA REALIZACIÓN DE LA TESIS	xxvi
Objetivos.....	2
Objetivos generales:.....	2
Objetivos específicos:	2
Capítulo I: Introducción	4
I.1. Introducción a los surfactantes	6
I.1.1. ¿Qué es una interfaz?	6
I.1.2. Características de los surfactantes	6
I.1.3. Parámetro de empaquetamiento	8
I.2. Micelas inversas	9
I.2.1. Relación entre P_c y el diámetro micelar	11
I.2.2. Aplicaciones de las micelas inversas	13
I.3. Surfactantes Gemini	13
I.3.1. Orígenes de los surfactantes Gemini.....	13
I.3.2. Nomenclatura de los surfactantes Gemini	14
I.3.3. Síntesis de surfactantes Gemini	15
I.3.4. Propiedades de los surfactantes Gemini en agua	16
I.3.5. Usos y aplicaciones.....	22
I.4. Cosurfactantes	24
I.4.1. Alcoholes en la formación de micelas inversas	24
I.4.2. Efecto de la longitud de la cadena de los alcoholes.....	27
I.4.3. Alcoholes como enlazadores lipófilos	28
I.4.4. Solubilización y localización de solutos en micelas inversas	29
I.5. Modelo de las Pseudofases	32

I.6. Efecto del solvente sobre los espectros de absorción.....	33
I.7. Parámetros empíricos del solvente.....	34
I.8. Moléculas Pruebas.....	36
I.8.1. Gemini y moléculas prueba	36
I.8.2. Molécula prueba QB.....	37
I.8.3. Molécula prueba PRODAN.....	39
I.9. Técnicas no invasivas: Estudios utilizando ¹ H-RMN y FT-IR	39
I.10. Introducción a la técnica Dispersión Dinámica de Luz.....	40
I.10.1. El movimiento Browniano.....	40
I.10.2. El diámetro hidrodinámico	41
I.10.3. Las teorías de dispersión de luz. Dispersión de Rayleigh y Mie.	41
I.10.4. ¿Cómo funciona DLS?	42
I.10.5. La función de correlación	44
I.10.6. Obtención de la información del tamaño a partir de la función de correlación	45
I.11. Introducción a las nanopartículas	46
I.11.1. Tamaño y clasificación de nanopartículas metálicas.....	47
I.11.2. Propiedades optoelectrónicas de nanopartículas metálicas	47
I.11.3. Síntesis de nanopartículas metálicas.....	50
I.11.4. Síntesis de nanopartículas en presencia de Gemini	51
I.12. Reología superficial.....	51
Capítulo II: Materiales y métodos.....	55
II.1. Síntesis y caracterización del surfactante G12-2-12	57
II.2. Síntesis y caracterización del surfactante Gemini 6(2)-2-6(2) ramificado	59
II.3. Secado de Surfactantes	62
II.4. Síntesis de QB.....	62
II.5. Preparación de la soluciones.....	63
II.5.1. Soluciones para determinar la concentración de n-alcohol necesaria para la micelización	63
II.5.2. Soluciones para determinar W_{min} y W_{max}	63
II.5.3. Soluciones con molécula prueba	64
II.6. Experimentos FT-IR	65
II.7. Experimentos H-RMN	66
II.8. Estudios de DLS	66
II.9. Reología superficial	67
II.9.1. Mediciones de la tensión superficial y CMC	67

II.9.2. Compresión de barreras	68
II.9.3. Oscilación de barreras	69
II.10. Métodos de Análisis de Resultados.....	70
II.10.1. Determinación de las constantes de solvatación preferencial K1 y K2.....	70
II.10.2. Determinación de constantes de reparto	72
II.10.3. Determinación de Kp a través de medidas de absorción	73
II.10.4. Análisis del método de dilución	74
II.10.5. Determinación del módulo elástico y de viscosidad a partir de oscilación de barreras	75
II.10.6. Determinación del módulo elástico y de viscosidad a partir de compresión súbita de barreras.....	79
II.11. Variación del índice de refracción con la concentración de surfactante (dn/dc) ..	81
II.12. Medidas de SLS y diagrama de Zimm	82
II.13. Síntesis de nanopartículas en micelas inversas de Gemini 12-2-12.....	84
Capítulo III: Resultados y discusión.....	85
III.1. Utilización de n-alcoholes	87
III.1.1. Estudios de solubilidad del surfactante G12-2-12 en solventes apolares.....	87
III.1.2. Comparación entre el surfactante Gemini y su “monómero”	89
III.2. Estudios utilizando DLS	90
III.3. Método de dilución	92
III.4. Estudios de Dispersión Estática de Luz (SLS)	95
III.5. Técnicas no invasivas: FT-IR	98
III.5.1. Estudio de mezclas den-alcohol:benceno por FT-IR	98
III.5.2. Estudio de sistemas micelares tradicionales por FT-IR	102
III.5.2.a. FT-IR de micelas inversas de AOT con el aumento de[AOT] en $W_0=10$	102
III.5.2.b. FT-IR de micelas inversas de BHDC en la presencia de cosurfactante ..	105
III.5.3. FT-IR de micelas inversas de surfactante Gemini	106
III.5.3.a. Estudio de la variación de la concentración de G12-2-12 por FT-IR.....	106
III.5.3.b. Estudio de la variación del W_0 en micelas de G12-2-12 por FT-IR.....	110
III.6. Técnicas no invasivas: 1H -RMN.....	115
III.6.1. Estudio de mezclas den-alcohol:benceno por 1H -RMN.....	115
III.6.2. Estudio del medio micelar por 1H -RMN.....	118
III.7. Técnicas invasivas: Estudio con molécula prueba PRODAN	127
III.7.1. Caracterización del medio homogéneo	127
III.7.2. PRODAN en micelas inversas de G12-2-12	132

III.7.2.a. PRODAN en micelas inversas de agua/G12-2-12 /n-alcohol/benceno ...	132
III.7.2.b. Variación de la concentración de G12-2-12 a $W_0 = 0$	132
III.8. Técnicas invasivas: Estudio con molécula prueba QB	136
III.8.1. Caracterización del medio homogéneo	136
III.8.2. Variación de la concentración de surfactante	142
III.8.3. Obtención de la CMC_i	146
III.8.4. Capacidad donora de puente de hidrógeno	149
III.8.5. Constante de partición de QB	151
III.8.6. Variación de W_0 a concentración de surfactante constante	155
III.8.6.a. Variación de W_0 a $[G12-2-12]=0,1$ M.....	155
III.8.6.b. Variación de W_0 a $[G12-2-12] = 0,01$ M	157
III.8.6.c. Variación de W_0 a $[G12-2-12] = 1 \times 10^{-3}$ M	157
III.8.7. Variación de W_0 a $[DTAB] = 0,1$ M.....	161
III.8.8. Variación de W_0 a $[DTAB] = 0,01$ M.....	164
III.9. Estudio de G6(2)-2-6(2) ramificado	168
III.10. Síntesis de nanopartículas metálicas en micelas inversas	170
III.11. Estudios de sistemas micelares directos de surfactante G12-2-12	196
III.11.1. Reología interfacial agua-aire en presencia de surfactante G12-2-12	196
III.11.2. Experimentos de oscilación de barreras.....	201
III.11.4. Experimentos de compresión/expansión súbita de barreras.	209
III.12. Estudio de las micelas directas de G12-2-12 por Dispersión Estática de Luz (SLS).....	219
III.13. Aplicación de micelas directas de Gemini en la eliminación contaminantes.....	221
Capítulo IV: Conclusión.....	225
IV.1. Conclusiones	227
Apéndice.....	229
Objetivo	231
A1. Ecuaciones Funcionales.....	231
A2. Heaviside: La función escalón.....	231
A3. Introducción a Transformada.....	233
A4. La transformada de Laplace.....	234
A5. Propiedades la transformada de Laplace	235
Linealidad	235
Singularidad	236
Traslación.....	236

La diferenciación real.....	236
Integración real.....	237
Convolución real	237
Inversión.....	238
A6. La aproximación Lineal al comportamiento viscoelástico	238
A7. La función escalón y $\sin(t)$ como excitación en medidas de viscoelasticidad	241
A8. Representación de los sistemas viscoelásticos.....	244
Producción científica	249
Publicaciones	249
Presentación en congresos	249
Bibliografía.....	251

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación de las fuerzas de atracción entre moléculas en la superficie y en el interior de un líquido.....	6
Figura 2. Representación esquemática de una molécula anfifílica.....	7
Figura 3. Representación esquemática de una micela directa (A) y una micela inversa (B).	8
Figura 4. Representación de la relación entre el parámetro de empaquetamiento crítico y la estructura supramolecular generada. Figura extraída de referencia5.	9
Figura 5. Estructura del AOT.....	12
Figura 6. Representación esquemática del surfactante Gemini.....	14
Figura 7. Dicarbinol descrito en la referencia 47, primer Gemini en literatura. R_1 y R_2 indican cadenas alquílicas lineales.....	14
Figura 8. Estructura general de Gemini de amonio cuaternario. R_1 y R_2 indican cadenas alquílicas lineales e "Y" representa CH_2	14
Figura 9. Representación de la síntesis siguiendo la ruta a), las esferas grandes indican los grupos polares.	15
Figura 10. Representación de la síntesis siguiendo la ruta b), las esferas grandes indican los grupos polares que quedarán como cabeza polar del surfactante Gemini, los cuales provienen de un compuesto anfifílico.....	16
Figura 11: Estructura molecular del surfactante G12-2-12 y de su "monómero" DTAB. 16	
Figura 12. Variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante de DTAB (○) y G12-2-12 (●) mostrando una gran diferencia en los valores de CMC (↓) y el C_{20} (↓) a 25°C. Tomado de la referencia 62.	17
Figura 13. Variación de la viscosidad para soluciones de DTAB (○) y G12-2-12 (●) a 25°C. La figura está adaptada de la referencia 64.....	18
Figura 14. Representación esquemática de micelas tipo gusano.....	18
Figura 15. Representación esquemática de la distribución de distancias entre los grupos polares en una micela de un surfactante convencional (a) y un surfactante Gemini (b). ..	19
Figura 16. La línea roja muestra una distribución bimodal para las distancias entre las cabezas polares del surfactante Gemini 18-2-18 (línea G-G) calculados a partir de simulaciones de Dinámica Molecular, tomado de la Referencia 68.....	20
Figura 17. A) surfactante Bolaform, B) surfactante Gemini, C) surfactante Bolaform con dos cadenas alquílicas como sustituyente.	20

Figura 18. Comportamiento del N_{ag} respecto de la concentración y de la longitud del espaciador (s) para el surfactante 10-s-10, del trabajo de Hattori y colaboradores	21
Figura 19. Imágenes del surfactante G12-2-12 en agua capturadas utilizando Crio-TEM: A) 0.26, B) 0.50, C) 0.62, D) 0.74, E) 1.0, F) y G) 1.5 %p. Imágenes de la Referencia 73.	22
Figura 20. Representación esquemática de la acción de un enlazador lipofílico	29
Figura 21. Diagrama de fase del sistema ternario agua-surfactante-alcohol. Imagen adaptada de referencia 53.	30
Figura 22. Representación esquemática de las posibles localizaciones de un soluto en una solución de micelas inversas.	31
Figura 23. Modelos de pseudofases para la asociación de solutos a micelas inversas: (a) modelo de dos pseudofases, (b) modelo de tres pseudofases, (c) modelo de cuatro pseudofases. El soluto puede estar en la fase orgánica, en la laguna acuosa, en el lado externo (\blacktriangle) o en el lado interno (\blacksquare) de la interfaz. Adaptado de referencia 127.	33
Figura 24: Diagrama cualitativo del efecto de solvente sobre la energía de la banda de absorción UV-Visible. (a) $\mu_g < \mu_e$; (b) $\mu_g > \mu_e$	34
Figura 25. Estructura de 1-metil-8-oxiquinolinio (QB).	37
Figura 26. Espectros de QB en varios solventes. $[QB] = 3 \times 10^{-4} M$	38
Figura 27. Estructura del 6-propionil-2-dimetilamino naftaleno (PRODAN).	39
Figura 28. Interferencia destructiva (A) y constructiva (B) de la luz del láser dispersada que atraviesa la solución.	42
Figura 29. Fluctuación de intensidad provocada por partículas de gran tamaño (izquierda) y de pequeño tamaño (derecha) representada de manera esquemática.	43
Figura 30. Representación de la variación de intensidad con respecto al tiempo. Se muestra el δt a partir del cual se determinara la correlación de la señal en el tiempo.	44
Figura 31. Correlogramas: con (A) partículas pequeñas donde la correlación se extingue más rápido y (B) partículas grandes donde la correlación persiste por más tiempo.	44
Figura 32. Distintos gráficos de distribución según número (izquierdo) volumen (medio) intensidad (derecha).	46
Figura 33. Representación de las propiedades ópticas de diferentes nanocompuestos: Nanopartículas (izquierda), cluster mediano (centro) y cluster pequeño (derecha). Adaptado de referencia	48
Figura 34. Representación de las propiedades optoelectrónicas al reducir el tamaño de nanopartículas.	49

Figura 35. Representación gráfica de la síntesis de nanopartículas por del método de micelas inversas.	51
Figura 36. Ciclo de compresión y relajación completo para el surfactante G12-2-12 en agua. La sección inicial de rápido crecimiento corresponde a la compresión súbita uniaxial del área interfacial por las barreras incrementando la presión superficial y la posterior relajación depende de los mecanismos de relajación.	53
Figura 37. Esquema de la reacción de síntesis del G12-2-12.	57
Figura 38. Estructura del G12-2-12 con sus carbonos numerados para asignación de las señales espectroscópica de RMN.	58
Figura 39. ^1H -RMN del compuesto G12-2-12 realizado en cloroformo deuterado.	58
Figura 40. ^{13}C -RMN del compuesto G12-2-12 realizado en cloroformo deuterado.	59
Figura 41. ^1H -RMN del compuesto G6(2)-2-6(2) realizado en cloroformo deuterado.	60
Figura 42. ^{13}C -RMN del compuesto G6(2)-2-6(2) realizado en cloroformo deuterado.	61
Figura 43. ^{13}C -RMN DEPT del compuesto G6(2)-2-6(2) realizado en cloroformo deuterado.	61
Figura 44. Esquema de la reacción de síntesis de ioduro de 1-metil-8-hidroxiquinolina.	62
Figura 45. Esquema de la reacción de síntesis de QB.	63
Figura 46. Representación esquemática de la amplitud en función de la frecuencia, obtenida a partir de la transformada de Fourier de una señal compuesta de tres ondas superpuestas: una fundamental y dos armónicos superiores.	76
Figura 47. Cambio del índice de refracción en función de la concentración de G12-2-12 en agua.	82
Figura 48. Método de síntesis de nanopartículas en micelas inversas de surfactante Gemini.	84
Figura 49: Variación de la concentración de G12-2-12 a cada W_0 manteniendo W_{al} constante para el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $W_{al}=7$	88
Figura 50. Diámetro hidrodinámico (D_H) en función del W_0 obtenido por la técnica DLS para los sistemas: agua / surfactante / n-alcohol / benceno: (■)G12-2-12/n-pentanol, (●)G12-2-12/n-octanol, (▲)DTAB/n-pentanol y (▼) DTAB/n-octanol. [Surfactante]=0,1 M; [Cosurfactante]=0,7 M, $T = 25 \pm 0.1$ °C.	91
Figura 51. Gráfico de n_d/n_s vs n_o/n_s para el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno a 298K para varios W_0	92
Figura 52. Gráfico de n_d/n_s vs n_o/n_s para el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno a 298K para varios W_0	93

Figura 53. Gráfico de X^i para el sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno a 298K para varios W_0 . (■)n-pentanol, (●)n-octanol,.....	94
Figura 54. K.C/R vs. C de micelas inversas de G12-2-12 a $W_0 = 5$ utilizando n-pentanol como cosurfactante.....	96
Figura 55. K.C/R vs. C de micelas inversas de G12-2-12 a $W_0 = 10$ utilizando n-pentanol como cosurfactante.....	96
Figura 56. K.C/R vs. C de micelas inversas de G12-2-12 a $W_0 = 5$ utilizando n-octanol como cosurfactante.....	97
Figura 57. K.C/R vs. C de micelas inversas de G12-2-12 a $W_0 = 10$ utilizando n-octanol como cosurfactante.....	97
Figura 58. Espectros FT-IR de mezclas n-pentanol/benceno a diferentes $X_{n-pentanol}$ en la región de $3100-3700\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OH}).	99
Figura 59. Espectros FT-IR de mezclas n-octanol/benceno a diferentes $X_{n-octanol}$ en la región de $3100-3700\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OH}).	100
Figura 60. Espectro FT-IR de una solución de benceno saturado con DOH. Región: $2400-2800\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).	101
Figura 61. Espectros FT-IR de mezclas n-alcohol:benceno saturadas con DOH. Región: $2600-2700\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).	101
Figura 62. Espectros FT-IR del agua en el sistema micelar de AOT/benceno al variar la concentración de AOT manteniendo constante $W_0=10$. Región $2300-2800\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}). ...	102
Figura 63. Espectros FT-IR normalizado del agua en el sistema micelar de AOT/benceno al variar la concentración de AOT manteniendo constante $W_0=10$. Región $2300-2800\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).	103
Figura 64. Área de la banda ν_{OD} del agua en el solvente polar externo al variar la concentración de AOT mientras se deja $W_0=10$ constante.	104
Figura 65. Área de la banda ν_{OD} del agua en el interior de las micelas inversas al variar la concentración de AOT manteniendo el $W_0=10$ constante.....	104
Figura 66. Espectros FT-IR de agua monodeuterada en los sistemas agua/BHDC/benceno (—) y agua/BHDC/n-pentanol/benceno (—) con $[n-pentanol]=0,7\text{ M}$; $[BHDC] = 0,01\text{ M}$ y $W_0=10$ en la región $2300-2800\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).	105
Figura 67. Espectros FT-IR del DOH en el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno al variar la concentración de G12-2-12 con $W_0=10$ constante. $[n-pentanol]=0,7\text{ M}$. Región: $2300-2800\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).	107

Figura 68. Espectros FT-IR del DOH en el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno al variar la concentración de G12-2-12 con $W_0=10$ constante. $[n\text{-octanol}]=0,7$ M. Región: $2300\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).	108
Figura 69. Área de las bandas ν_{OD} del agua monodeuterada al variar $[G12\text{-}2\text{-}12]$ manteniendo $W_0=10$ constante en el sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno. Agua dentro de la micela inversa (2500 cm^{-1}) = (■) n-pentanol; (▲) n-octanol; Agua fuera de la micela inversa (2663 cm^{-1}) = (▼) n-octanol; (●) n-pentanol.....	108
Figura 70. Variación del máximo de la banda ν_{OD} del agua en el interior de las micelas inversas al variar la concentración G12-2-12 manteniendo $W_0=10$ y $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M constante. (■) G12-2-12/n-pentanol, (●) G12-2-12/n-octanol.	109
Figura 71. Espectros FT-IR de DOH al variar el W_0 en el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,01$ M. Región $2400\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).	110
Figura 72. Espectros FT-IR de DOH al variar el W_0 en el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,01$ M. Región $2400\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).	111
Figura 73. Espectros FT-IR de DOH al variar el W_0 en el sistema agua/DTAB/n-pentanol/benceno. $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,01$ M. Región $2400\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).	111
Figura 74. Espectros FT-IR de DOH al variar el W_0 en el sistema agua/DTAB/n-octanol/benceno. $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,01$ M. Región $2400\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).	112
Figura 75. Máximos de la banda ν_{OD} del agua en el interior de la micela inversa al variar el W_0 (■) G12-2-12/n-pentanol; (●) G12-2-12/ n-octanol; (---) agua neta.	113
Figura 76. Máximos de la banda ν_{OD} del agua en el interior de la micela inversa al variar el W_0 (▲) DTAB/n-pentanol; (▼) DTAB/n-octanol; (---) agua neta.	113
Figura 77. Espectro ^1H -RMN de la solución $0,7$ M de n-pentanol en benceno.	115
Figura 78. Espectro ^1H -RMN de la solución $0,7$ M de n-octanol en benceno.	116
Figura 79. Espectros de ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12 /n-pentanol/benceno al variar el W_0	118
Figura 80. Espectros de ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12 /n-octanol/benceno al variar el W_0	118
Figura 81. Espectros ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno al variar el W_0 en la región entre $4\text{--}5$ ppm. $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,1$ M y $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M.	120

Figura 82. Espectros ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno al variar el W_0 en la región entre 4-5 ppm. $[\text{G12-2-12}]=0,1\text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7\text{ M}$	120
Figura 83. Desplazamiento químico de la señal del agua en el espectro ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno al variar el W_0 . $[\text{G12-2-12}]=0,1\text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7\text{ M}$. (■) n-pentanol; (●) n-octanol.....	121
Figura 84. Estructura química del G12-2-12, Resaltados con color están los diferentes protones identificables por ^1H -RMN. Negro=metilos terminales, Naranja=cadena hidrocarbonada, Azul oscuro= β metilenos, Rosa= α metilenos, Azul=N-metilos, Rojo=metilenos del espaciador.	122
Figura 85. Espectros ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno al variar el W_0 en la región entre 4,4-4,7 ppm. $[\text{G12-2-12}]=0,1\text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7\text{ M}$. Resaltados con flechas negras están los picos correspondientes a los metilenos del espaciador.	123
Figura 86. Desplazamiento químico de la señal de los metilenos en el espaciador en el espectro ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno al variar el W_0 . $[\text{G12-2-12}]=0,1\text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7\text{ M}$. (●) n-pentanol (■) n-octanol.	124
Figura 87. Espectros ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno al variar el W_0 en la región entre 3,8-4,5 ppm. $[\text{G12-2-12}]=0,1\text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7\text{ M}$	124
Figura 88. Desplazamiento químico de la señal de los metilenos alfa ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12 /n-alcohol/benceno al variar el W_0 . $[\text{G12-2-12}]=0,1\text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7\text{ M}$. (■) n-pentanol, (●) n-octanol.	125
Figura 89. Espectros ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12 /n-pentanol/benceno al variar el W_0 en la región entre 1,8-2,15 ppm. $[\text{G12-2-12}]=0,1\text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7\text{ M}$	126
Figura 90. Espectros ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12 /n-octanol/benceno al variar el W_0 en la región entre 1,8-2,15 ppm. $[\text{G12-2-12}]=0,1\text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7\text{ M}$	126
Figura 91. Desplazamiento químico de la señal de los metilenos beta ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno al variar el W_0 . $[\text{G12-2-12}]=0,1\text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7\text{ M}$. (■)n-pentanol,(●)n-octanol.	127
Figura 92. Espectros de emisión de la molécula prueba PRODAN en mezclas n-pentanol/benceno excitando en 350 nm. $[\text{PRODAN}]=5\times 10^{-6}\text{ M}$	128
Figura 93. Espectros de emisión de la molécula prueba PRODAN en mezclas n-octanol/benceno excitando en 350 nm. $[\text{PRODAN}]=5\times 10^{-6}\text{ M}$	129
Figura 94. Máximos de emisión de la molécula prueba PRODAN en mezclas n-alcohol/benceno excitando a 350 nm, $[\text{PRODAN}]=5\times 10^{-6}\text{ M}$. (■)n-octanol, (●)n-pentanol.....	129

Figura 95. E_T de la molécula prueba PRODAN en función $X_{n\text{-octanol}}$ para mezclas $n\text{-octanol/benceno}$ excitando en 350 nm, $[\text{PRODAN}] = 5 \times 10^{-6}$ M. (—) ajuste de solvatación en un paso, (—) ajuste de solvatación en dos pasos.	130
Figura 96. E_T de la molécula prueba PRODAN en función $X_{n\text{-pentanol}}$ para mezclas $n\text{-pentanol/benceno}$ excitando en 350 nm, $[\text{PRODAN}] = 5 \times 10^{-6}$ M. (—) ajuste de solvatación en un paso, (—) ajuste de solvatación en dos pasos.	131
Figura 97. Espectros de emisión de la molécula prueba PRODAN en soluciones de G12-12-12/ $n\text{-pentanol/benceno}$ excitando en 350 nm. $[n\text{-pentanol}] = 0,7$ M; $[\text{PRODAN}] = 5 \times 10^{-6}$ M.	133
Figura 98. Espectros de emisión de la molécula prueba PRODAN en soluciones agua/G12-2-12/ $n\text{-pentanol/benceno}$ excitando en 350 nm. $W_0 = 12,5$; $[\text{PRODAN}] = 5 \times 10^{-6}$ M.	133
Figura 99. Espectros de emisión de la molécula prueba PRODAN en soluciones agua/G12-2-12/ $n\text{-pentanol/benceno}$ excitando en 350 nm. $[\text{PRODAN}] = 5 \times 10^{-6}$ M.	134
Figura 100. Espectros de absorción de la molécula prueba PRODAN en soluciones agua $W_0 = 5$ /G12-2-12/ $n\text{-pentanol/benceno}$ excitando en 350 nm. $W_{al} = 7$; $[\text{PRODAN}] = 5 \times 10^{-6}$ M.	135
Figura 101. Espectros de emisión de la molécula prueba PRODAN en soluciones agua $W_0 = 5$ /G12-2-12/ $n\text{-pentanol/benceno}$ excitando en 350 nm. $W_{al} = 7$; $[\text{PRODAN}] = 5 \times 10^{-6}$ M.	136
Figura 102. Espectros UV-vis de QB en diferentes mezclas $n\text{-pentanol-benceno}$. $[\text{QB}] = 3 \times 10^{-4}$ M.	137
Figura 103. Espectros UV-vis de QB en diferentes mezclas $n\text{-octanol-benceno}$. $[\text{QB}] = 1,5 \times 10^{-4}$ M.	138
Figura 104. Energía de la transición de la banda B1 respecto de la $X_{n\text{-alcohol}}$ en las soluciones $n\text{-alcohol-benceno}$, (■) $n\text{-octanol}$, (●) $n\text{-pentanol}$, Comportamiento ideal de la mezcla: (--) $n\text{-octanol-Benceno}$, (--) $n\text{-pentanol-benceno}$	139
Figura 105. Energía de la transición de la banda B2 respecto de la $X_{n\text{-alcohol}}$ en las soluciones $n\text{-alcohol-benceno}$, (■) $n\text{-octanol}$, (●) $n\text{-pentanol}$, Comportamiento ideal de la mezcla: (—) $n\text{-octanol-Benceno}$, (—) $n\text{-pentanol-benceno}$	139
Figura 106. Relación de absorbancias $\text{AbsB}_2/\text{AbsB}_1$ respecto de la $X_{n\text{-alcohol}}$ en las soluciones $n\text{-alcohol-benceno}$, $[\text{QB}] = 1,5 \times 10^{-4}$ M. (■) $n\text{-octanol}$, (●) $n\text{-pentanol}$, Comportamiento ideal de la mezcla: (—) $n\text{-octanol-Benceno}$, (—) $n\text{-pentanol-benceno}$. .	140

Figura 107. E_t de la molécula prueba QB en función $X_{n\text{-octanol}}$ para mezclas $n\text{-octanol/Benceno}$. Ajuste no lineal de solvatación: (—) en un paso, (—) en dos pasos. .	141
Figura 108. E_t de la molécula prueba QB en función $X_{n\text{-pentanol}}$ para mezclas $n\text{-pentanol/Benceno}$. Ajuste no lineal de solvatación: (—) en un paso, (—) en dos pasos.	141
Figura 109: Espectros UV-vis de QB en el sistema agua/G12-2-12/ $n\text{-pentanol/benceno}$ al variar la concentración de surfactante. $W_0=5$, $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$; $[QB]=1,5 \times 10^{-4}\text{ M}$.	143
Figura 110. Espectros UV-vis de QB en el sistema agua/G12-2-12/ $n\text{-octanol/benceno}$ al variar la concentración de surfactante. $W_0=5$, $[n\text{-octanol}]=0,7\text{ M}$; $[QB]=1,5 \times 10^{-4}\text{ M}$.	144
Figura 111. Espectros UV-vis de QB en el sistema agua/DTAB/ $n\text{-pentanol/benceno}$ al variar la concentración de surfactante. $W_0=5$, $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$; $[QB]=1,5 \times 10^{-4}\text{ M}$.	145
Figura 112. Espectros UV-vis de QB en el sistema agua/DTAB/ $n\text{-octanol/benceno}$ al variar la concentración de surfactante. $W_0=5$, $[n\text{-octanol}]=0,7\text{ M}$; $[QB]=1,5 \times 10^{-4}\text{ M}$	145
Figura 113: λ_{max} de la banda B_1 al variar la concentración de Gemini en el sistema agua/G12-2-12/ $n\text{-alcohol/benceno}$. $W_0=5$, $[n\text{-alcohol}]=0,7\text{ M}$. (■) $n\text{-octanol}$, (●) $n\text{-pentanol}$, Las líneas (—) y (—) representan el ajuste sigmoideo de los puntos para el sistema con $n\text{-octanol}$ y $n\text{-pentanol}$ respectivamente.	148
Figura 114: λ_{max} de la banda B_1 al variar la concentración de DTAB en el sistema agua/DTAB/ $n\text{-alcohol/benceno}$. $W_0=5$, $[n\text{-alcohol}]=0,7\text{ M}$. (■) $n\text{-octanol}$, (●) $n\text{-pentanol}$, (—) y (—) Ajuste sigmoideo de los puntos para el sistema con $n\text{-octanol}$ y $n\text{-pentanol}$ respectivamente.	148
Figura 115: Abs_{B2}/Abs_{B1} al variar $[G12-2-12]$ en el sistema agua/G12-2-12/ $n\text{-alcohol/benceno}$. $W_0=5$, $[n\text{-alcohol}]=0,7\text{ M}$. (■) $n\text{-octanol}$, (●) $n\text{-pentanol}$.	149
Figura 116. Abs_{B2}/Abs_{B1} al variar la concentración de DTAB en el sistema agua/DTAB/ $n\text{-alcohol/benceno}$. $W_0=5$, $[n\text{-alcohol}]=0,7\text{ M}$. (■) $n\text{-octanol}$, (●) $n\text{-pentanol}$.	150
Figura 117. Absorbancia total a 526 nm/[QB] vs. concentración de surfactante Gemini para el sistema agua/G12-2-12/ $n\text{-pentanol/benceno}$. $W_0=5$ y $[n\text{-alcohol}]=0,7\text{ M}$. Ajuste aplicando la Ecuación 33.	152
Figura 118. Absorbancia total a 526 nm/[QB] vs. concentración de surfactante G12-2-12 para el sistema agua/G12-2-12/ $n\text{-octanol/benceno}$. $W_0=5$ y $[n\text{-alcohol}]=0,7\text{ M}$. Ajuste aplicando la Ecuación 33.	152

Figura 119. Absorbancia total a 526 nm/[QB] vs. concentración de surfactante DTAB para el sistema agua/DTAB/n-octanol/benceno. $W_0=5$ y $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M. Ajuste aplicando la Ecuación 33.....	153
Figura 120. Absorbancia total a 526 nm/[QB] vs. concentración de surfactante DTAB. Para el sistema agua/DTAB/n-pentanol/benceno. $W_0=5$ y $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M. Ajuste aplicando la Ecuación 33.....	153
Figura 121. Espectros UV-vis de QB al variar la cantidad de agua en el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $W_{al}=7$, $[G12-2-12]=0,1$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M	156
Figura 122. Espectros UV-vis de QB al variar la cantidad de agua en el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $W_{al}=7$, $[G12-2-12]=0,1$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.	156
Figura 123. Espectros UV-vis de QB al variar la cantidad de agua en el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $W_{al}=70$, $[G12-2-12]=0,01$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.	158
Figura 124. Espectros UV-vis de QB al variar la cantidad de agua en el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $W_{al}=70$, $[G12-2-12]=0,01$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M. ..	158
Figura 125. Espectros UV-vis de QB al variar la cantidad de agua en el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $W_{al}=700$, $[G12-2-12]=1 \times 10^{-3}$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.	159
Figura 126: Espectros UV-vis de QB al variar la cantidad de agua en el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $W_{al}=700$, $[G12-2-12]=1 \times 10^{-3}$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.	159
Figura 127. Longitud de onda del máximo de absorción de la banda B_1 Vs. W_0 en el sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno. $W_{al}=700$, $[G12-2-12]=1 \times 10^{-3}$ M. (■) n-octanol, (●) n-pentanol.	160
Figura 128. Relación de absorbancias al variar el W_0 en el sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno. $W_{al}=700$, $[G12-2-12]=1 \times 10^{-3}$ M. (■) n-octanol, (●) n-pentanol.....	161
Figura 129. Espectros UV-Vis de QB en el sistema agua/DTAB/n-octanol/benceno $W_{al}=7$, $[DTAB]=0,1$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.	162
Figura 130. Espectros UV-Vis de QB en el sistema agua/DTAB/n-pentanol/benceno $W_{al}=7$, $[DTAB]=0,1$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.	163
Figura 131. Longitud de onda del máximo de absorción de la banda B_1 Vs. W_0 en el sistema agua/DTAB/n-alcohol/benceno. $W_{al}=7$, $[DTAB]=0,1$ M. (■) n-octanol, (●) n-pentanol.....	163

Figura 132. AbsB ₂ /AbsB ₁ Vs. W ₀ para el sistema agua/DTAB/n-alcohol/benceno. W _{al} =7, [DTAB]=0,1 M. (■)n-octanol, (●)n-pentanol.	164
Figura 133. Espectros UV-Vis de QB en el sistema agua/DTAB/n-octanol/benceno W _{al} =70, [DTAB]=0,01 M y [QB]=1,5x10 ⁻⁴ M.....	165
Figura 134. Espectros UV-Vis de QB en el sistema agua/DTAB/n-pentanol/benceno W _{al} =70, [DTAB]=0,01 M y [QB]=1,5x10 ⁻⁴ M.....	165
Figura 135: Longitud de onda del máximo de absorción de la banda B ₁ vs. W ₀ sistema agua/DTAB/n-alcohol/benceno W _{al} =70, [DTAB]=0,01 M (■) n-octanol, (●) n-pentanol.	166
Figura 136: AbsB ₂ /AbsB ₁ vs. W ₀ para el sistema agua/DTAB/n-alcohol/benceno. W _{al} =70, [DTAB]=0,01 M. (■)n-octanol, (●)n-pentanol.	167
Figura 137. Representación esquemática de la interfaz de las micelas inversas de G12-2-12 en presencia de n-octanol (A) y n-pentanol (B) como cosurfactante.	168
Figura 138. Izquierda: Bromuro de etilendiil- α,ω -bis(dimetil 2-etilhexil amonio) [G6(2)-2-(2)] Derecha: AOT.	168
Figura 139. Espectro del H ₂ AuCl ₄ en agua Adaptado de referencia.....	171
Figura 140. Espectro de absorción del precursor áurico en el sistema H ₂ AuCl ₄ /G12-2-12/n-pentanol/benceno W _s =10 de solución [H ₂ AuCl ₄]=0,01 M; [G12-2-12]=0,1 M; [n-pentanol]=0,7 M.....	171
Figura 141. Espectro de absorción del reductor en el sistema H ₂ Z/G12-2-12/n-pentanol/benceno W _s =10 de solución [H ₂]=0,15M.[G12-2-12]=0,1 M; [n-pentanol]=0,7 M.....	172
Figura 142. Espectros UV-Vis de (---) H ₂ AuCl ₄ /n-pentanol/benceno y (---) H ₂ AuCl ₄ /G12-2-12/n-pentanol/benceno. [n-alcohol]=0,7 M; [G12-2-12]=0,1 M; W _s =5 de [H ₂ AuCl ₄]=1x10 ⁻⁴ M.....	173
Figura 143. Espectros UV-Vis de (---) H ₂ AuCl ₄ /n-octanol/benceno y (---) H ₂ AuCl ₄ /G12-2-12/n-octanol/benceno. [n-alcohol]=0,7 M; [G12-2-12]=0,1 M; W _s =5 de [H ₂ AuCl ₄]=1x10 ⁻⁴ M.....	174
Figura 144. Espectros UV-Vis de H ₂ AuCl ₄ al aumentar la [G-12-2-12] en n-pentanol/benceno, W _s =5, [H ₂ AuCl ₄] =1x10 ⁻⁴ M y [n-alcohol]=0,7 M.	175
Figura 145. Espectros UV-Vis de H ₂ AuCl ₄ al aumentar la [G-12-2-12] en n-octanol/benceno, W _s =5, [H ₂ AuCl ₄] =1x10 ⁻⁴ M y [n-alcohol]=0,7 M.	175
Figura 146. Absorbancia a 400 nm al aumentar la concentración de G12-2-12 en n-alcohol/benceno. W _s =5, [H ₂ AuCl ₄]=1x10 ⁻⁴ M y [n-alcohol]=0,7 M.	176

Figura 147. Espectros UV-Vis de HAuCl_4 al variar la concentración de surfactante en la región 1, A) <i>n</i> -pentanol y B) <i>n</i> -octanol. $W_s=5$, $[\text{HAuCl}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{n-álcohol}] = 0,7 \text{ M}$.	177
Figura 148. Espectros UV-Vis de HAuCl_4 al variar la concentración de surfactante en la región 2, A) <i>n</i> -pentanol y B) <i>n</i> -octanol. $W_s=5$, $[\text{HAuCl}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{n-álcohol}] = 0,7 \text{ M}$.	178
Figura 149. Espectros UV-Vis de HAuCl_4 al variar la concentración de surfactante en la región 3, A) <i>n</i> -pentanol y B) <i>n</i> -octanol. $W_s=5$, $[\text{HAuCl}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{n-álcohol}] = 0,7 \text{ M}$.	179
Figura 150. A) Espectros UV-Vis de micelas de BHDC y G12-2-12 en presencia de HAuCl_4 . $[\text{Surfactante}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{n-álcohol}] = 0,7 \text{ M}$; $W_s=5$ de $[\text{HAuCl}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$. B) Aspecto visual de las soluciones precursoras de HAuCl_4 en medio micelar de G12-2-12 (izquierda) y BHDC (derecha) ambos en presencia de $0,7 \text{ M}$ de <i>n</i> -octanol.	180
Figura 151. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/ <i>n</i> -octanol/benceno. $[\text{n-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[\text{G12-2-12}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{HAuCl}_4] = 0,006 \text{ M}$; $[\text{Hz}] = 0,1 \text{ M}$ a diferentes $W_s = 6$.	181
Figura 152. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/ <i>n</i> -octanol/benceno. $[\text{n-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[\text{G12-2-12}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{HAuCl}_4] = 0,006 \text{ M}$; $[\text{Hz}] = 0,1 \text{ M}$ a diferentes $W_s = 7$.	182
Figura 153. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/ <i>n</i> -octanol/benceno. $[\text{n-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[\text{G12-2-12}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{HAuCl}_4] = 0,006 \text{ M}$; $[\text{Hz}] = 0,1 \text{ M}$ a diferentes $W_s = 8$.	182
Figura 154. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/ <i>n</i> -octanol/benceno. $[\text{n-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[\text{G12-2-12}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{HAuCl}_4] = 0,006 \text{ M}$; $[\text{Hz}] = 0,1 \text{ M}$ a diferentes $W_s = 9$.	183
Figura 155. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/ <i>n</i> -octanol/benceno. $[\text{n-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[\text{G12-2-12}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{HAuCl}_4] = 0,006 \text{ M}$; $[\text{Hz}] = 0,1 \text{ M}$ a diferentes $W = 10$.	183
Figura 156. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/ <i>n</i> -octanol/benceno. $[\text{n-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[\text{G12-2-12}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{HAuCl}_4] = 0,006 \text{ M}$; $[\text{Hz}] = 0,1 \text{ M}$ a diferentes $W = 12$.	184
Figura 157. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/ <i>n</i> -octanol/benceno. $[\text{n-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[\text{G12-2-12}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{HAuCl}_4] = 0,006 \text{ M}$; $[\text{Hz}] = 0,1 \text{ M}$ a diferentes $W_s = 14$.	184

Figura 158. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $[n\text{-octanol}]=0,7\text{ M}$; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,1\text{ M}$; $[HAuCl_4]=0,006\text{ M}$; $[Hz]=0,1\text{ M}$ a diferentes $W_s=16$	185
Figura 159. Espectro de absorción del plasmón de nanopartículas no esféricas (nanovarillas).	186
Figura 160. Absorbancia de la banda del plasmón superficial en función del tiempo para nanopartículas formadas en micelas de agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $[n\text{-octanol}]=0,7\text{ M}$; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,1\text{ M}$; $[HAuCl_4]=0,006\text{ M}$; $[Hz]=0,1\text{ M}$	186
Figura 161. Representación de diferentes tamaños en el canal de reacción.	187
Figura 162. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,1\text{ M}$; $[HAuCl_4]=0,006\text{ M}$; $[Hz]=0,1\text{ M}$. $W_s=6$	188
Figura 163. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,1\text{ M}$; $[HAuCl_4]=0,006\text{ M}$; $[Hz]=0,1\text{ M}$. $W_s=8$	188
Figura 164. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,1\text{ M}$; $[HAuCl_4]=0,006\text{ M}$; $[Hz]=0,1\text{ M}$. $W_s=9$	189
Figura 165. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,1\text{ M}$; $[HAuCl_4]=0,006\text{ M}$; $[Hz]=0,1\text{ M}$. $W_s=10$	189
Figura 166. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,1\text{ M}$; $[HAuCl_4]=0,006\text{ M}$; $[Hz]=0,1\text{ M}$. $W_s=12$	190
Figura 167. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,1\text{ M}$; $[HAuCl_4]=0,006\text{ M}$; $[Hz]=0,1\text{ M}$. $W_s=16$	190
Figura 168. Absorbancia de la banda del plasmón superficial en función del tiempo para nanopartículas formadas en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,1\text{ M}$; $[HAuCl_4]=0,006\text{ M}$; $[Hz]=0,1\text{ M}$	191
Figura 169. a) Espectros UV-Vis de la solución micelar durante la síntesis de nanopartículas para la solución agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno con $W_s=5$, $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,1\text{ M}$; $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$. b) Cinética de la señal a 550 nm	192

Figura 170. Espectros de emisión de la solución micelar luego de la síntesis de nanopartículas para la solución agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno con $W_s = 5$, $[Au] = 0,006M$; $[G12-2-12] = 0,1 M$; $[n-pentanol] = 0,7 M$.	193
Figura 171. Espectros de emisión de la solución micelar luego de la síntesis de nanopartículas para la solución agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno con $W_s = 6$, $[Au] = 0,006M$; $[G12-2-12] = 0,1 M$; $[n-pentanol] = 0,7 M$.	194
Figura 172. Espectros de emisión de la solución micelar luego de la síntesis de nanopartículas para la solución agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno con $W_s = 5$, $[Au] = 0,011 M$; $[G12-2-12] = 0,1 M$; $[n-pentanol] = 0,7 M$.	195
Figura 173. Espectros de emisión de la solución micelar luego de la síntesis de nanopartículas para la solución agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno con $W_s = 5$, $[Au] = 0,05 M$; $[G12-2-12] = 0,1 M$; $[n-pentanol] = 0,7 M$.	196
Figura 174. Tensión superficial vs. $[G12-2-12]$ en medio acuoso.	197
Figura 175. Tensión superficial vs. $[G12-2-12]$ en presencia de 25mM de KBr.	198
Figura 176. G_0 Calculado y $ G $ para G12-2-12 utilizando el modelo de VdT.	199
Figura 177. El módulo de relajación ($ G $) en función de la frecuencia de oscilación para G12-2-12.	199
Figura 178. A) módulo elástico (G') y B) módulo de viscosidad (G'') en función de la frecuencia de perturbación sinusoidal obtenida utilizando el modelo de VdT.	200
Figura 179. A) Módulo elástico (G') y viscosidad (G'') en función de la frecuencia de perturbación a diferentes amplitudes de oscilación. $[G12-2-12]=1 mM$. B) FFT de la respuesta del sistema con oscilación de 40 mHz para $A/A_0=10, 5, 2\%$.	202
Figura 180. Representación esquemática de una deformación del tipo cizalla (corte). Se debe observar que un plano del material se mueve respecto de otro plano, lo que genera una fuerza recuperadora (elasticidad) y una dispersión de la energía en forma de calor (viscosidad).	203
Figura 181. Módulo elástico (G') y viscosidad (G'') en función de la frecuencia de perturbación para una disposición de la placa de Wilhemly paralela y perpendicular respecto de la dirección de barrera oscilante. $[G12-2-12] = 10 mM$. $A/A_0=5\%$.	204
Figura 182. Módulo elástico (G') y viscosidad (G'') en función de la frecuencia de perturbación para una disposición de la placa de Wilhemly paralela y perpendicular respecto de la dirección de barrera oscilante. $[G12-2-12] = 100 mM$. $A/A_0=5\%$.	205

Figura 183. A) Cambio de área (negro) y la respuesta del sistema (azul) en función del tiempo cuando se aplica una perturbación oscilatoria sinusoidal B) Análisis FFT de la respuesta del sistema.	206
Figura 184. Módulos de relajación ($ G $) representado frente a la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 100 MHz.	207
Figura 185. Módulos de relajación ($ G $) representado frente a la concentración de surfactante en presencia de 25mM de KBr en un rango de frecuencias de 25-250 MHz.	208
Figura 186. Compresión de 200 mm/min con $A/A_0 = 0,1$ y la subsecuente relajación interfaz para $[G12-2-12] = 1$ mM.	209
Figura 187. Espectros de frecuencias obtenidos utilizando la transformada inversa de Laplace.	210
Figura 188. Módulos elásticos (G') representados frente a (A) la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 250 MHz (B) la frecuencia de excitación a las concentraciones estudiadas.	211
Figura 189. Módulos de viscosidad (G'') representados frente a (A) la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 250 MHz (B) la frecuencia de excitación a las concentraciones estudiadas.	212
Figura 190. Módulos de relajación ($ G $) representados frente a (A) la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 250 MHz (B) la frecuencia de excitación a las concentraciones estudiadas.	213
Figura 191. Expansión de 200 mm/min con $A/A_0 = 0,1$ y la subsecuente relajación interfaz para $[G12-2-12] = 1$ mM.	214
Figura 192. Espectros de frecuencias obtenidos utilizando la transformada inversa de Laplace.	215
Figura 193. Módulos elásticos (G') representados frente a (A) la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 250 MHz (B) la frecuencia de excitación a las concentraciones estudiadas.	216
Figura 194. Módulos de viscosidad (G'') representados frente a (A) la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 250 MHz (B) la frecuencia de excitación a las concentraciones estudiadas.	217
Figura 195. Módulos de relajación ($ G $) representados frente a (A) la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 250 MHz (B) la frecuencia de excitación a las concentraciones estudiadas.	218
Figura 196. Diagrama de Zimm para el surfactante G12-2-12 en agua.	220

Figura 197. Diagrama de Zimm para el surfactante G12-2-12 en presencia de 25mM de KBr.	221
Figura 198. Espectros de emisión de antraceno en heptano.	222
Figura 199. Curva de calibrado por fluorescencia de antraceno en heptano.	223
Figura 200. Espectros antraceno en heptano durante la experiencia de contacto con solución acuosa de G12-2-12. La Figura insertada muestra una ampliación del pico de 395,5nm.	223
Figura 201. Concentración de antraceno en heptano en función del tiempo de contacto con solución acuosa de G12-2-12.	224
Figura 202. Representación de la Ecuación 71 medida que $\varepsilon \rightarrow 0$	232
Figura 203. Resultado de la multiplicación de una función $\phi(t)$ por la función Heaviside.	233
Figura 204. Deformación instantánea/estrés instantáneo aplicado sobre el sistema a $t=0$	242
Figura 205. Representación de un sistema compuesto por una masa móvil de inercia I , un resorte de constante E y un amortiguador con fricción F	244
Figura 206. Representación de un sistema compuesto por una masa móvil de inercia I , un resorte de constante E y un amortiguador con fricción F luego de realizar la transformada de Laplace.	244
Figura 207. Relajación de la tensión en un sistema sometido a una deformación instantánea.	246
Figura 208. Relajación de la tensión en un sistema sometido a una deformación instantánea hacia una posición de equilibrio σ_e	246
Figura 209. Modelo de relajación para n unidades de Maxwell en paralelo.	247

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Experimentos seleccionados para probar la región de respuesta lineal del sistema a una oscilación armónica de las barreras y la fluidez de la interface.	69
Tabla 2. Comparación entre los sistemas formados en los diferentes solventes estudiados con $[G12-2-12] = 0,01\text{ M}$	87
Tabla 3. Comparación entre el G12-2-12 y su “monómero” DTAB. Se compara además las soluciones sin surfactante.....	89
Tabla 4. K_d , X_a^i , ΔG^0 , en función del W_0 para el surfactante G12-2-12 en benceno con n -pentanol y n -octanol como cosurfactante.	93
Tabla 5. M_w y n_s^i , en función del W_0 para el surfactante G12-2-12 en benceno con n -pentanol y n -octanol como cosurfactante.	98
Tabla 6. Desplazamiento químico de los protones de n -pentanol en cloroformo deuterado, benceno y benceno con una pequeña cantidad de agua.....	117
Tabla 7. Desplazamiento químico de los protones de n -octanol en cloroformo deuterado, benceno y benceno con una pequeña cantidad de agua.....	117
Tabla 8. Desplazamiento químico de las señales correspondientes a los n -alcoholes en medio homogéneo y medio micelar de G12-2-12/ n -alcohol/benceno.	119
Tabla 9. Valores de K_1 y K_2 obtenidos por el ajuste de E_T de la molécula prueba PRODAN utilizando el modelo de solvatación preferencial de dos pasos.	131
Tabla 10. Valores de K_1 y K_2 obtenidos por el ajuste de E_i de la molécula prueba QB utilizando el modelo de solvatación preferencial de dos pasos.	142
Tabla 11. Comparación de la longitud de onda del máximo de la banda B_1 , de la relación Abs_{B2}/Abs_{B1} y CMC hallados para los sistemas Gemini y DTAB.....	150
Tabla 12. Comparación entre las constantes de partición halladas para los sistemas agua/surfactante/ n -alcohol/benceno a partir del ajuste no lineal de los datos. $W_0=5$, $[n\text{-alcohol}]=0,7\text{ M}$	155
Tabla 13. Condiciones ensayadas para el surfactante Gemini 6(2)-2-6(2) ramificado en diferentes solventes.....	169
Tabla 14. Pares de Transformadas de Laplace para funciones de interés.....	235

RECURSOS FINANCIEROS PARA LA REALIZACIÓN DE LA TESIS

- Beca Interna de Posgrado Tipo I – 2011. CONICET
- Beca Interna de Posgrado Tipo II – 2014. CONICET
- Becario del Proyecto I+D. *Química Supramolecular y Autoadaptable. Desarrollo de Sistemas Organizados Inteligentes y sus Aplicaciones en Síntesis, Reacciones de Transferencia de Electrones y en Química Sustentable.* Director: N. Mariano Correa. Enero 2012- Enero 2014. CONICET
- Becario del Proyecto I+D. *Desarrollo de sistemas organizados inteligentes y sus aplicaciones en síntesis, reacciones de transferencia de electrones y en química verde.* PICT 2012-0232 Director: N. Mariano Correa. Enero 2012- Enero 2015. FONCYT

Objetivos

Objetivos generales:

Como objetivo de la Tesis se plantea la síntesis y empleo de diferentes surfactantes *Gemini* en la generación de nuevos tipos de sistemas Supramoleculares con y sin la presencia de diferentes alcoholes como cosurfactante. Para caracterizar los sistemas, se emplearán distintas moléculas pruebas con propiedades fisicoquímicas diferentes. Del estudio espectroscópico de las mismas, se podrá determinar las interacciones soluto - sistema micelar: polaridad e interacciones específicas en los distintos sitios del medio microheterogéneo. De esta manera será posible determinar la influencia que tiene el tipo de interfase sobre las propiedades de los sistemas organizados en cuanto a micropolaridad y capacidad de donar electrones, entre otras. Para completar la caracterización de los diferentes sistemas micelares formados se emplearán distintas técnicas, tales como: Dispersión dinámica de luz (*dynamic light scattering*, DLS), FT-IR, y RMN. Por último se hará uso de los conocimientos adquiridos para aplicar los sistemas supramoleculares en la síntesis de nanopartículas.

Objetivos específicos:

a) Sintetizar y emplear surfactantes de la familia *Gemini* en la generación de nuevos tipos de sistemas supramoleculares. En particular, se planea estudiar sistemas formados por el surfactante Gemini catiónico, G12-2-12·2Br⁻.

b) Estudiar el comportamiento de los sistemas micelares formados por este surfactante Gemini en diversos solventes, con y sin la presencia de diferentes alcoholes (n-pentanol y n-octanol) como cosurfactante e investigar la posibilidad de encapsular agua. Caracterizar los sistemas más prometedores utilizando técnicas tales como Dispersión Dinámica de Luz (*dynamic light scattering*, DLS), FT-IR y RMN.

c) Comprender los factores que afectan la formación de las micelas inversas de surfactante G12-2-12 prestando especial atención a los fenómenos que ocurren en los diferentes microentornos de las micelas inversas formadas.

d) Estudiar el rol del cosurfactante en la estabilización de las micelas inversas de surfactantes catiónicos. En particular se estudiara el efecto del largo de la cadena del

alcohol al comparar un alcohol de cadena corta (n-pentanol) contra un alcohol de cadena larga (n-octanol).

e) Caracterizar el sistema utilizando la espectroscopia UV-Visible haciendo uso de una sonda molecular de comportamiento conocido como la betaína QB. También se plantea utilizar la espectroscopia de fluorescencia sobre los sistemas haciendo uso de una sonda molecular de comportamiento conocido como es PRODAN.

f) Sintetizar y caracterizar las propiedades del surfactante Gemini G6(2)-2-6(2) buscando formar micelas inversas de surfactante Gemini en ausencia de cosurfactante.

g) Sintetizar nanopartículas de oro utilizando como nanomolde los medios micelares estudiados.

h) Comprender los factores que controlan la reología superficial agua-aire para utilizar dichos conocimientos en sistema de purificación de solventes y remediación ambiental.

Capítulo I: Introducción

I.1. Introducción a los surfactantes

I.1.1. ¿Qué es una interfaz?

Desde el punto de vista químico, una superficie o interfaz puede ser descripta como el límite entre al menos dos fases inmiscibles donde las propiedades termodinámicas difieren de aquellas que son propias de cada una de las fases en su seno.¹ En cualquier sistema, los límites entre las fases son de gran importancia al determinar las características y el comportamiento macroscópico y microscópico de los sistemas.¹ En el seno de la solución las moléculas se hallan completamente rodeadas por otras moléculas y la interacción molecular genera fuerzas atractivas/repulsivas que en conjunto se compensan. Las moléculas que se hallan en la interfaz muestran una zona donde existe carencia de dichas interacciones, por lo que cuentan con solo una parte de sus interacciones compensadas (Figura 1). Esta falta de compensación de las fuerzas moleculares crea una fuerza denominada **tensión superficial** la cual es la fuerza que se opone al incremento del área de la superficie, actuando como un conjunto de fuerzas que "tiran" de las moléculas en la interfaz, atrayéndolas las una a las otras.²

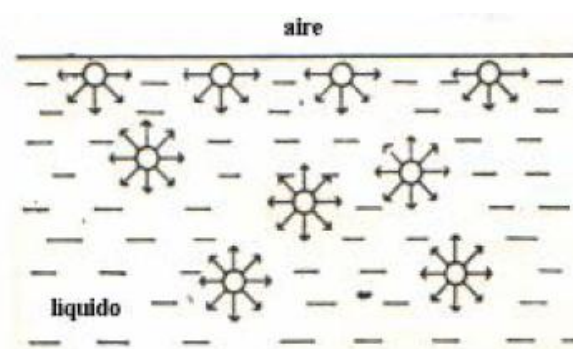


Figura 1. Representación de las fuerzas de atracción entre moléculas en la superficie y en el interior de un líquido.

Esta particularidad de la interfaz genera una serie de fenómenos que resultan sumamente importantes de conocer y modificarse a voluntad utilizando agentes y sustancias surfactantes.

I.1.2. Características de los surfactantes

Un surfactante (del inglés *surfactant*, *surface active agent*) es una sustancia con capacidad de modificar la tensión superficial de un líquido, así como también la tensión interfacial entre dos líquidos. Existen numerosos compuestos con capacidad de cambiar la tensión superficial, entre ellos se hallan las sales inorgánicas que pueden aumentar

ligeramente la tensión superficial del agua, pero las sustancias que presentan las propiedades más importantes e interesantes de esta área de estudio son las sustancias conocidas como anfifílicas (palabra propuesta por Paul Winsor³ con raíces griegas: "amphi", que significa de ambos y "philo" que significa gusto o agrado). Estas sustancias presentan en su estructura dos zonas con características marcadamente distintas:

- a) una zona de carácter polar, también llamada cabeza polar, constituida por grupos con carga eléctrica neta tales como los grupos: sulfonatos (SO_3^-), fosfatos (PO_4^-), carboxilatos ($-\text{COO}^-$), amonios primarios ($-\text{NH}_3^+$) y cuaternarios ($\text{R}-\text{NR}_3^+\text{X}^-$) o también por grupos polares no cargados como cadenas de polióxido de etileno $[-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}]$ entre otros.
- b) una zona de carácter apolar, conocida como cola hidrofóbica constituida generalmente por una o múltiples cadenas hidrocarbonadas largas (de 6 átomos de carbono en adelante).

La aparición de estas dos zonas permite que estas sustancias tengan cierta afinidad tanto con los solventes polares (agua, glicoles, aminas, etc.) como por solventes apolares (solventes aromáticos, alcanos, etc.). Las interacciones del grupo polar son típicamente diez veces más intensas que las interacciones no polares de la molécula anfifílica⁴. Debido a este balance de interacciones polares y no polares es común que un surfactante posea un grupo no polar netamente más grande o voluminosos que su grupo polar, por lo que es tradicional esquematizar al surfactante como un compuesto con una pequeña *cabeza* polar y una larga *cola* no polar tal como se muestra en la Figura 2.

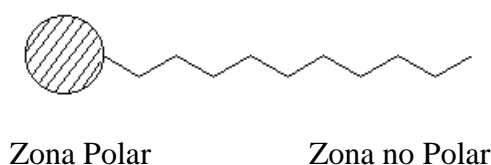


Figura 2. Representación esquemática de una molécula anfifílica.

Este carácter dual de las moléculas anfifílicas conduce a la micelización, es decir que las moléculas de surfactante en agua se ordenan en arreglos moleculares auto organizados conocidos como *micelas directas* (Figura 3 A) y en solventes no polares como *micelas inversas* (Figura 3 B). En agua la parte hidrofóbica del agregado constituye el núcleo de la micela, mientras que las cabezas polares se encuentran en la interfaz micela-agua en contacto y fuertemente hidratadas por moléculas de agua. Dependiendo de la estructura química del surfactante, la micela puede ser catiónica, aniónica, zwitteriónicas

o no iónicas. La capacidad de los surfactantes de formar micelas hace que las soluciones acuosas de estos compuestos sean medios microheterogéneos⁵, lo que significa que son heterogéneas a una escala microscópica, aunque a menudo aparezcan como soluciones homogéneas macroscópicamente. La concentración por encima de la cual se forma micelas se conoce con el nombre de *concentración micelar crítica* (CMC).⁶ Esta concentración es arbitraria dentro de un rango estrecho, pues depende fuertemente de la técnica utilizada para calcularla.⁶ Por encima de la CMC, monómeros y micelas existen en equilibrio dinámico.

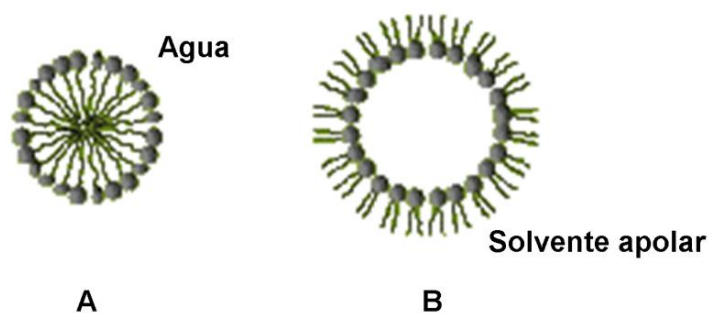


Figura 3. Representación esquemática de una micela directa (A) y una micela inversa (B).

Experimentalmente, la CMC puede ser obtenida por el trazado de un gráfico de una propiedad física adecuada en función de la concentración del surfactante correspondiente. El cambio brusco de pendiente en este tipo de gráficos marca la CMC. Las técnicas utilizadas incluyen espectroscopia de absorción UV-Visible (utilizando una molécula que cambie su espectro en presencia de un entorno apolar como el hallado en el interior de la micela), espectroscopia de fluorescencia (similar al método de UV-Visible, pero utilizando moléculas fluorescentes), conductividad eléctrica (debido a que las micelas se hallan menos disociadas que los monómeros la conductividad cambia su pendiente cuando se supera la CMC), etc.

Otro parámetro muy importante para caracterizar una micela es el número de agregación (N_{ag}) que corresponde al número de monómeros que componen la micela y determina el tamaño de las micelas directas así como también el número de micelas que existe en solución para una concentración de surfactante dada.

I.1.3. Parámetro de empaquetamiento

Durante el proceso de micelización, la geometría molecular del surfactante juega un rol importante, permitiéndonos entender el empaquetamiento molecular de los surfactantes

y la formación de estructuras supramoleculares, tales como: micelas directas, micelas inversas, vesículas, etc.

Los fundamentos de cómo la geometría molecular del surfactante influye en la forma y tamaño de los agregados fueron planteadas por Mitchell y Ninham⁷ e Israelachvili⁸. Estos autores definieron lo que se conoce como parámetro de empaquetamiento crítico (P_c) o factor de forma, como se muestra en la Ecuación 1.

$$P_c = \frac{v}{a_0 l_c} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde v es el volumen de la porción hidrofóbica del surfactante, a_0 es el área optima disponible de la cabeza iónica (o polar) y, l_c es la longitud crítica de la cola hidrocarbonada (hace referencia a la máxima longitud posible que la cola alifática puede alcanzar bajo las condiciones impuestas por la estructura molecular, el entorno que la rodea, etc.)⁴.

Los valores de P_c determinan el tipo de estructura que se forma en un conjunto de condiciones dadas. A manera de resumen, en la Figura 4, se muestran los distintos agregados supramoleculares que pueden obtenerse de acuerdo al valor de P_c .

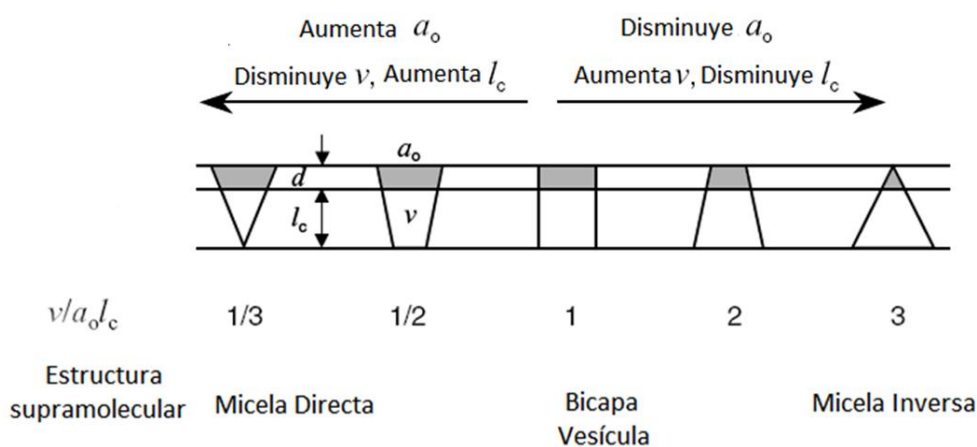


Figura 4. Representación de la relación entre el parámetro de empaquetamiento crítico y la estructura supramolecular generada. Figura extraída de referencia5.

1.2. Micelas inversas

La disolución de un surfactante en un solvente apolar adecuado da como resultado la formación de *micelas inversas* (Figura 3 B). Esto último a veces requiere de la asistencia de un cosurfactante, el cual es una sustancia con capacidad de actuar sobre el surfactante, modificando sus propiedades de empaquetamiento y favoreciendo su agregación en micelas, proceso que de otra forma sería termodinámicamente desfavorable.

En las micelas inversas, las moléculas de surfactante poseen sus cabezas polares orientadas hacia el interior, mientras que sus colas hidrocarbonadas se orientan hacia afuera donde se encuentra el solvente no polar⁹. Su estructura es justamente lo opuesto a las micelas directas. En ellas se pueden diferenciar al menos tres regiones: una región acuosa interna la cual también es conocida como “laguna” o “corazón polar acuoso” (water pool); la interfaz micelar (región donde se ubican los grupos polares y contraiones del surfactante) y la fase orgánica externa.

El corazón polar de la micela es capaz de encapsular el solvente polar existente en el sistema en su interior lo que permite la solubilización de una apreciable cantidad de solvente polar en uno apolar. El solvente polar encapsulado permite distinguir entre micelas inversas *acuosas* cuando el solvente es agua y *no acuosas* cuando se trata de otros solventes (glicerol, etilenglicol, formamida, etc.).

El agua atrapada dentro de una micela inversa acuosa determina tanto el tamaño como la estructura del agregado. La cantidad de agua solubilizada en el sistema suele referirse con el parámetro W_0 ,¹⁰ que corresponde a la relación de concentración de agua respecto de la concentración de surfactante en la solución:

$$W_0 = [\text{Agua}] / [\text{Surfactante}] \quad \text{Ecuación 2}$$

Las micelas inversas se pueden formar en principio, en presencia o en ausencia de agua solubilizada¹¹ y a concentración a la cual el proceso de micelización se hace presente se denomina *concentración micelar crítica inversa* (CMC_I).¹²

Las micelas inversas pueden permitir la incorporación de cantidades sustanciales de agua en muchos solventes que normalmente no la aceptarían, tales como los hidrocarburos.¹³ Así, la presencia de surfactante y agua formando micelas inversas en un solvente apolar favorece la solubilización de una gran variedad de moléculas polares dentro del solvente orgánico.¹⁴ Por otro lado, el agua solubilizada en el corazón acuoso exhibe propiedades fisicoquímicas que difieren de aquellas que se presentan en agua pura (neta).^{15,16} Estos cambios incluyen: micropolaridad, constante dieléctrica, actividad, punto de congelación, eficiencia de la transferencia del protón, interacciones puente de hidrógeno, entre otros. Es importante destacar que las micelas inversas son capaces de solubilizar moléculas biológicas hidrofílicas, como por ejemplo enzimas, en solventes orgánicos donde no serían solubles sin la presencia del surfactante, siendo fundamental el

hecho de que las mismas conservan sus propiedades catalíticas intactas sin sufrir desnaturalización.¹⁷

En la nomenclatura se acostumbra a llamar micelas inversas a aquellos agregados que poseen un valor de $W_0 < 15$ y a los que presentan un valor mayor se las considera microemulsiones agua en aceite w/o (water/oil). Cabe aclarar, que la terminología en este campo aún no es clara,¹⁸ incluso algunos autores utilizan el término de microemulsión para designar a sistemas compuestos por más de tres componentes (por ejemplo: agua, hidrocarburo, cosurfactantes como alcoholes alquílicos con más de seis átomos de carbono). Respecto al tamaño de las micelas inversas, estas pueden ser comparables a unas pocas veces el diámetro del surfactante hasta muchos centenares. El tamaño general de la cavidad interior modifica fuertemente la reactividad micelar, controlando factores tales como las concentraciones de reactivos, la ubicación de los mismos dentro de la cavidad y en el caso de síntesis de partículas, el tamaño del producto.¹⁹

I.2.1. Relación entre P_c y el diámetro micelar

En micelas inversas se ha demostrado que el tamaño del agregado, entre otras variables, depende del parámetro de empaquetamiento crítico P_c ¹⁸, indicando que para micelas inversas de mayor tamaño, dicho parámetro es menor.^{20,21}

Un surfactante modelo para la formación de micelas inversas es el surfactante denominado bis(2-etilhexil) sulfosuccinato (AOT o Aerosol OT) debido a que su geometría molecular (Figura 5) favorece este tipo de agregados. Cuando el agua es encapsulada en micelas inversas de AOT/isooctano, la interacción por puente hidrógeno entre las cabezas polares y el agua aumenta el valor de a_0 , y disminuye el valor de P_c incrementando el tamaño micelar. Maitra¹⁹ demostró que los valores de a_0 para AOT aumentan de 36 a 51 Å² cuando el valor de W_0 aumenta de 4 a 20, debido a que las moléculas de agua interactúan con el grupo polar del surfactante en la interfaz. Además, se ha evidenciado utilizando técnicas de dispersión de luz, que en micelas inversas no acuosas de AOT/*n*-heptano la interacción solvente polar-AOT, especialmente por puente hidrógeno, es fundamental en el control del tamaño micelar.²²

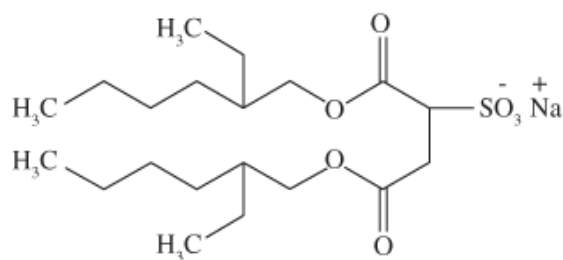


Figura 5. Estructura del AOT.

Mientras que a_0 es principalmente gobernado por interacciones electrostáticas y de hidratación, el volumen efectivo de las cadenas hidrocarbonadas (v) puede verse modificado por la temperatura y especialmente por la penetración de las moléculas de la fase no-polar externa en la micela²³. Cuando el ingreso de moléculas no polares entre las colas se ve favorecido, se espera que el valor de v aumente. De esta manera, se incrementa el parámetro P_c , manifestándose en una disminución del tamaño de las micelas inversas.²⁴

El parámetro W_0 tiene una relación directa con el tamaño de las micelas inversas. Dicha afirmación se ha demostrado para distintos surfactantes utilizando la distribución de tamaño de micelas inversas formadas a un dado W_0 . Se ha encontrado que a concentraciones superiores a la CMC prácticamente todas las moléculas de surfactante se encuentran formando micelas inversas y que dichas micelas en general crecen con el W_0 manteniendo su forma micelar. El volumen de una micela puede aproximarse utilizando una geometría elipsoidal y se ha demostrado que el tamaño micelar puede aproximarse siguiendo la siguiente ecuación:

$$R_H \approx \frac{v_w}{a_s} FW_0 + \frac{v_s}{a_s} F + l_{eff} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde R_H es el radio hidrodinámico de la micela, F es un factor de forma elipsoidal, a_0 es el área de la cabeza del surfactante, l_{eff} es el espesor efectivo de la región no polar y los valores v_s y v_w representan el volumen parcial del surfactante y de agua encapsulada respectivamente. Resultados obtenidos para AOT, utilizando algunos métodos experimentales,²⁵⁻²⁷ coinciden con el modelo de crecimiento uniforme para la estructura de los agregados micelares de AOT en solventes orgánicos.

Otro parámetro importante para determinar la preferencia de un surfactante respecto de la formación de micelas inversas y micelas directas es el Balance Lipofílico Hidrofílico (LHB)²⁸. Este valor puede calcularse a partir de tablas²⁹ u obtenerse empíricamente.³⁰ Para

el AOT este valor se encuentra en el rango de 14,9 a 10,5, lo que lo cataloga como un surfactante con baja hidrofiliidad.

I.2.2. Aplicaciones de las micelas inversas

Las micelas inversas se han aplicado en catálisis química, liberación de fármacos para el tratamiento de enfermedades³¹, síntesis de nanoestructuras y nanopartículas³² así como también para el desarrollo de materiales.³³ Es muy común encontrar en bibliografía estudios donde las micelas son descritas como “nanoreactores” (reactores de muy pequeñas dimensiones). El motivo principal para que las micelas inversas presenten una enorme variedad de utilidades en la química es que ellas crean una gran interfaz entre la fase acuosa y la fase no polar, permitiendo que se reúnan reactivos que prefieren fases diferentes. Un motivo fundamental para estudiar las micelas inversas es que ellas proporcionan un sistema controlado para observar los efectos de la variación de la carga en una interfaz, un problema de amplio interés para la química y la biología.^{34,35} Las micelas inversas representan un tipo de sistema organizado que ofrece la ventaja de brindar moléculas de agua con diferentes estructuras dependiendo del grado de hidratación W_0 ; tal como ocurre con el agua que solvata las membranas biológicas.³⁶ Por otro lado, las microemulsiones (w/o) han encontrado un número creciente de aplicaciones científicas y tecnológicas, tales como: proporcionar un medio apropiado para el control del tamaño de micropartículas sintetizadas; cambiar los mecanismos de reacción, crear entornos miméticos de membranas biológicas, etc. Además tienen numerosas aplicaciones en los campos de solubilización y extracción³⁷⁻⁴³ especialmente para la remediación ambiental.⁴⁴⁻

46

I.3. Surfactantes Gemini

I.3.1. Orígenes de los surfactantes Gemini

Los surfactantes Gemini (del latín *gemelos*) son surfactantes que presentan una estructura muy particular. Son descritas específicamente como “*moléculas con dos zonas anfifílicas unidas a nivel de cabeza polar por un espaciador de naturaleza variada*” (Figura 6). Esta estructura general permite que exista, en teoría, una incontable cantidad de surfactantes Gemini. Como mínimo, podría hacerse un surfactante Gemini a partir de cualquier surfactante conocido hasta el momento, simplemente uniendo dos de ellos a nivel de cabeza polar a través una cadena espaciadora.

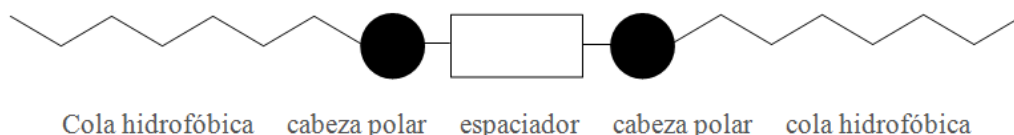


Figura 6. Representación esquemática del surfactante Gemini.

La historia de estas sustancias comienza en 1936, año en que se propuso la síntesis de un dicarbinol (Figura 7) con cadenas hidrocarbonadas de larga longitud que poseía las características fundamentales de este tipo de surfactantes⁴⁷. Sin embargo el estudio sistemático de los mismos no se inició hasta 1971 donde Bunton y colaboradores investigaron las propiedades catalíticas de surfactantes dicatiónicos con esta estructura⁴⁸. Estos estudios ya mostraban las propiedades sorprendentes de estos surfactantes. Los estudios sistemáticos sobre esta nueva rama de detergentes fueron llevados a cabo principalmente por Raoul Zana quien a lo largo de casi 20 años recopiló información en el área de micelas directas y estableció la nomenclatura para estos surfactantes.^{49,50,56} Sin embargo el área de las micelas inversas ha sido completamente ignorada.

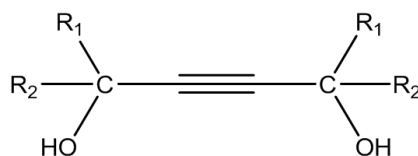


Figura 7. Dicarbinol descrito en la referencia 47, primer Gemini en literatura. R₁ y R₂ indican cadenas alquílicas lineales.

I.3.2. Nomenclaturade los surfactantes Gemini

Los surfactantes Gemini (también llamados surfactantes diméricos o gemelos) más comunes encontrados en bibliografía son aquellos derivados de amonio cuaternario, los cuales presentan la siguiente estructura general:

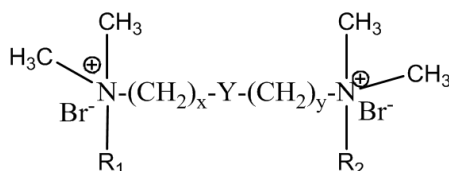


Figura 8. Estructura general de Gemini de amonio cuaternario. R₁ y R₂ indican cadenas alquílicas lineales e "Y" representa CH₂.

Su nomenclatura oficial IUPAC es Bromuro de N¹, N²-dialquil-N¹, N¹, N², N²-tetrametilalcano-1,2-diaminio, pero es común referirse a ellos como Bromuro de alcanodiil- α , ω -bis-(dimetilaquil amonio).

Estos surfactantes suelen ser llamados de manera más fácil y cómoda como m-s-m donde m es el largo (en átomos de carbono) de las cadenas hidrocarbonadas y s es el número de átomos de carbono en el espaciador. A modo de ejemplo un surfactante Gemini llamado G12-2-12 posee dos cadenas hidrocarbonadas de dodecilo y un espaciador de 2 átomos de carbono. Esta nomenclatura permite su aplicación a surfactantes Gemini asimétricos pudiéndose escribir como m-s-m'. Esta nomenclatura tan particular se debe a que las propiedades fisicoquímicas de los surfactantes varían enormemente con el largo de las colas hidrofóbicas y la longitud del espaciador⁵¹.

El espaciador tiene un rol fundamental en las propiedades de los surfactantes Gemini⁵² (de hecho es justamente lo que los diferencia del resto de los surfactantes) y el mismo puede tener diversas polaridades y propiedades: puede tratarse de una cadena compuesta de grupos metilenos, polióxido de etileno,⁵³ azúcares, anillos aromáticos,⁵⁴ grupos polares,⁵⁵ aminoácidos, etc. Debido a la gran variedad de grupos capaces de tomar la posición de espaciador estos suelen representarse generalmente con una “Y” siendo descrito al pie su significado. Cuando los espaciadores presentan grupos aromáticos se suele utilizar el símbolo ϕ para indicar un fenileno (C_6H_4).

I.3.3. Síntesis de surfactantes Gemini

En su gran mayoría se presentan dos métodos muy comunes para sintetizar los surfactantes Gemini que, en general, conducen a buenos resultados.^{56,57}

a) Sintetizar el espaciador con dos grupos polares en los extremos y luego realizar la adición de las colas hidrofóbicas. Los grupos polares son aquellos que finalmente quedarán como cabeza polar del surfactante Gemini.

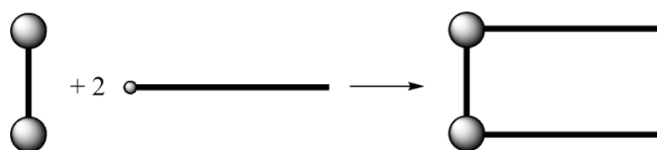


Figura 9. Representación de la síntesis siguiendo la ruta a), las esferas grandes indican los grupos polares.

b) Sintetizar un compuesto anfifílico cuya cabeza polar se una a los extremos del espaciador.^{58,59} Esta ruta es muy útil para generar surfactantes Gemini a partir de surfactantes conocidos.

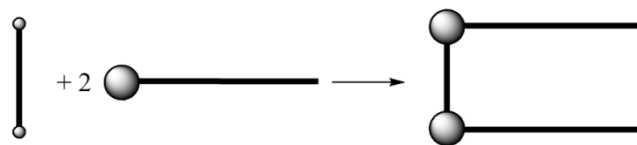


Figura 10. Representación de la síntesis siguiendo la ruta b), las esferas grandes indican los grupos polares que quedarán como cabeza polar del surfactante Gemini, los cuales provienen de un compuesto anfifílico.

En general los surfactantes Gemini de amonio cuaternario pueden ser sintetizados por calentamiento a reflujo de soluciones alcohólicas (etanol) tanto de N,N,N',N'-tetrametil- α,ω -alquilendiamina y un haluro de alquilo (método a) como a partir de una alquildimetilamina y α,ω -alquilenodihaluro (método b) con el fin de conseguir la cuaternización de la amina.⁵⁶ El uso de una u otra vía de síntesis depende fuertemente de los factores estéricos, los cuales afectan el rendimiento de la reacción. Así se ha demostrado que, por ejemplo, para Gemini de amonio cuaternario de espaciador de $n \leq 3$ conviene utilizar el método a) y para $n \geq 3$ conviene utilizar el método b).⁵⁷ Cabe añadir que la síntesis química no es la única ruta existente, pues aparecen en literatura algunos casos de surfactantes Gemini sintetizados a partir de mecanismos biológicos.⁶⁰

I.3.4. Propiedades de los surfactantes Gemini en agua

Los surfactantes Gemini, se caracterizan por poseer una concentración micelar crítica (CMC) de uno a dos órdenes de magnitud menor que los correspondientes surfactantes convencionales (monomérico). Por ejemplo se observa que para el surfactante G12-2-12 (Figura 11) la CMC es de aproximadamente 0.89 mM (Figura 12) mientras que la correspondiente al surfactante monomérico bromuro dodeciltrimetilamonio (DTAB) es de 16 mM. Así, la "dimerización" de DTAB resulta en un surfactante de CMC mucho menor, mostrando una disminución en 10 veces la cantidad en peso necesaria para micelizar tan solo duplicando la masa del surfactante. Una ventaja significativa en la industria pues se abaratan enormemente los costos de producción.⁶¹

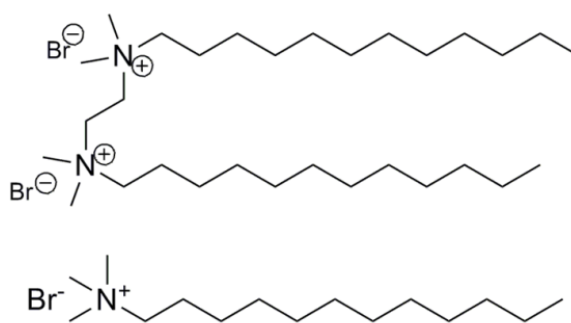


Figura 11: Estructura molecular del surfactante G12-2-12 y de su "monómero" DTAB.

Los surfactantes Gemini, son mucho más eficiente que los surfactantes monoméricos correspondientes a la hora de disminuir la tensión superficial del agua. Esta eficacia se caracteriza frecuentemente por la concentración C_{20} , que es la concentración de surfactante requerida para disminuir la tensión superficial del agua en 0,02 N/m. Se pudo observar que los valores de C_{20} para G12-2-12 y DTAB son 0.13 mM y 6.8 mM respectivamente.⁶²

Estos resultados indican que simplemente “duplicando” la masa de la molécula se obtiene una mejora en un orden de magnitud de las propiedades del surfactante. Para el sector industrial esto implica un enorme beneficio económico, lo cual ha llevado a que los estudios y el pedido de patentes relativos a estos surfactantes se hayan incrementado enormemente en los últimos años.⁶³

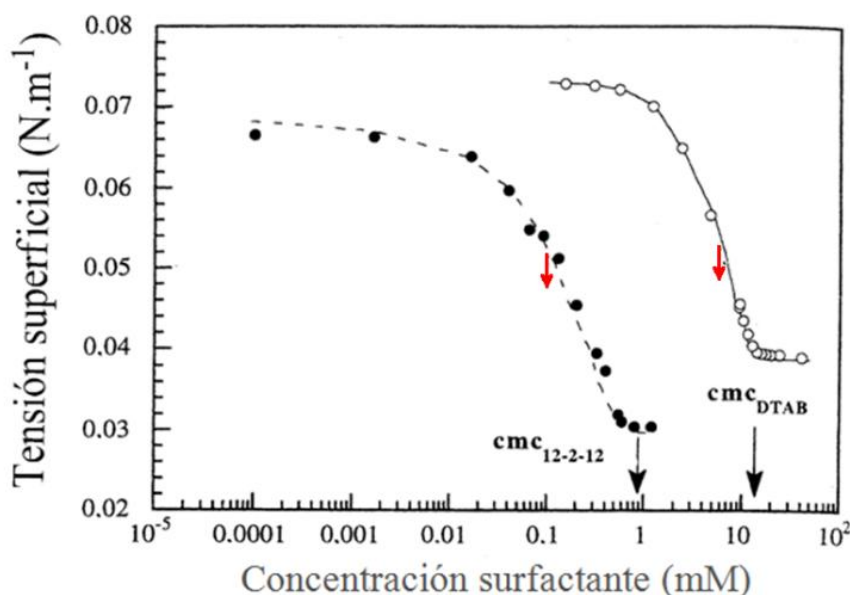


Figura 12. Variación de la tensión superficial con la concentración de surfactante de DTAB (○) y G12-2-12 (●) mostrando una gran diferencia en los valores de CMC (↓) y el C_{20} (↓) a 25°C. Tomado de la referencia 62.

Las soluciones acuosas de algunos surfactantes Gemini con espaciadores cortos pueden tener una viscosidad muy alta a una concentración de surfactante relativamente baja⁵⁵ mientras que la solución del monómero correspondiente se mantiene con una baja viscosidad.⁶⁴ La viscosidad graficada en función de la concentración para el G12-2-12 y DTAB en la Figura 13 ilustra este comportamiento.

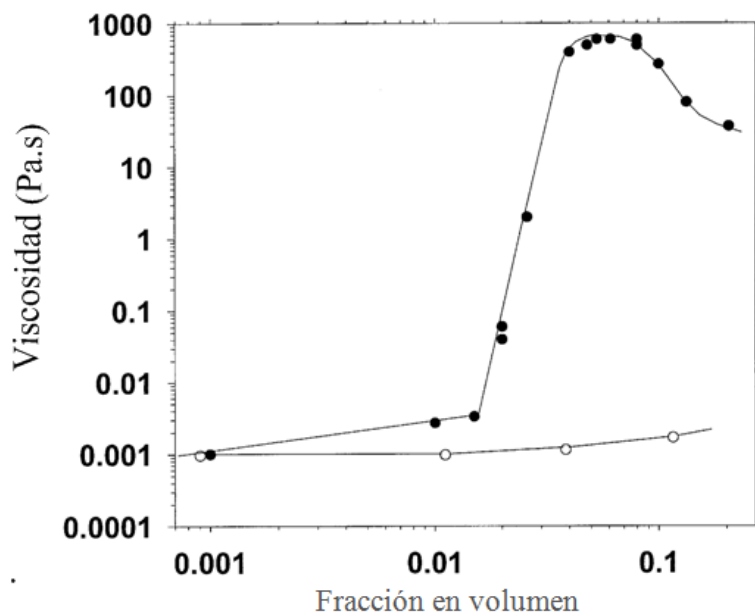


Figura 13. Variación de la viscosidad para soluciones de DTAB (○) y G12-2-12 (●) a 25°C. La figura está adaptada de la referencia 64.

Las soluciones de surfactantes Gemini pueden ser viscoelásticas: tal es el caso de soluciones de G12-2-12 en concentraciones por encima 28 mM. También pueden mostrar viscoelasticidad inducida por agitación: las soluciones de G12-2-12 en el intervalo de concentración 11-28 mM pueden volverse altamente viscoelásticas simplemente agitando el matraz en el que están contenidos.⁶⁵ Todas estas propiedades reflejan la capacidad de los surfactantes Gemini con espaciadores cortos para dar lugar a micelas worm-like (en forma de gusanos, Figura 14) a concentraciones bastante bajas, incluso en ausencia de sal añadida.⁶⁶

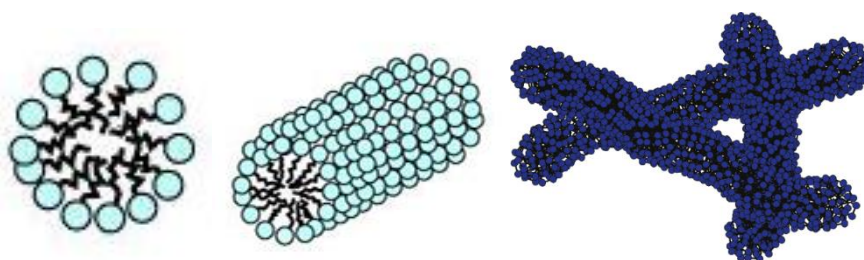


Figura 14. Representación esquemática de micelas tipo gusano.

El hecho de que los surfactantes Gemini difieran enormemente en su comportamiento respecto de los respectivos surfactantes convencionales puede ser entendido cualitativamente de la siguiente manera: En agua, un surfactante convencional forma micelas directas donde las cabezas polares del mismo se hallan distribuidas en la

superficie de la micela de manera aleatoria, separando la fase acuosa del centro hidrofóbico. La distribución de distancias entre las cabezas de los surfactantes posee por lo tanto un máximo a la distancia de equilibrio termodinámico, d_T , determinada por las fuerzas atractivas y repulsivas que entran en juego en la formación de la micela (Figura 15 A). Los valores reportados de área de superficie por cabeza polar en una interfaz sugiere que d_T es aproximadamente de 0,7–0.9 nm.⁶⁷ Notablemente los surfactantes Gemini presentan una distribución de distancias muy distinta a la descrita anteriormente, siguiendo una distribución bimodal, es decir que la función de distribución de distancias exhibe dos máximos, uno a la distancia d_T determinada por la termodinámica y otro más fino a la distancia d_s que corresponde aproximadamente a la longitud del espaciador (Figura 15 B). Esta longitud depende tanto del número de átomos en el espaciador como de la conformación que estos presenten.⁶⁷

La distribución bimodal de las distancias entre cabezas polares y el efecto del espaciador en el empaquetamiento de las cadenas alquílicas del núcleo micelar afecta de una manera notable la curvatura de las distintas capas de la micela y, debido a eso, la forma final de la micela y sus propiedades en solución. Notablemente el parámetro d_s puede ser ajustado para que sea mayor, igual o menor que d_T simplemente modificando la estructura del espaciador.⁶⁷

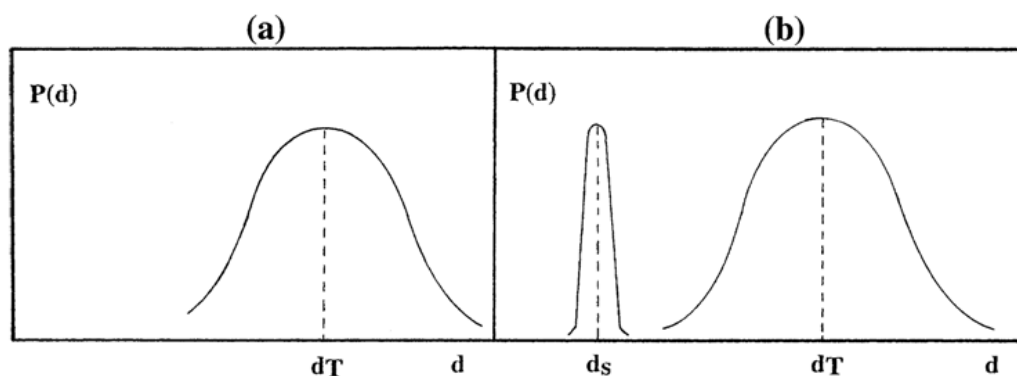


Figura 15. Representación esquemática de la distribución de distancias entre los grupos polares en una micela de un surfactante convencional (a) y un surfactante Gemini (b).

Este comportamiento bimodal que inicialmente se propuso en forma teórica fue investigado mediante técnicas de modelado por Almeida y colaboradores, quienes obtuvieron para el surfactante Gemini 18-2-18,⁶⁸ una distribución de distancias (Figura 16) con un comportamiento idéntico al que fuera descrito diez años antes de manera hipotética por Zana.⁶⁹

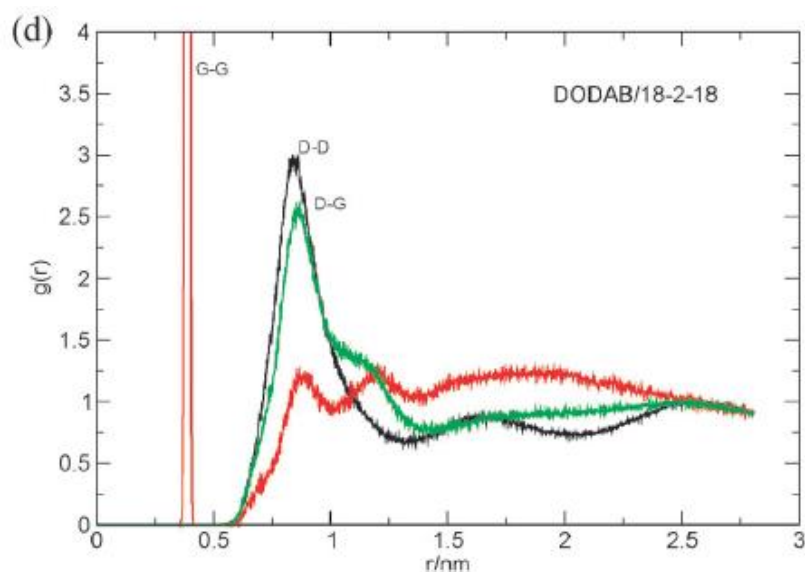


Figura 16. La línea roja muestra una distribución bimodal para las distancias entre las cabezas polares del surfactante Gemini 18-2-18 (línea G-G) calculados a partir de simulaciones de Dinámica Molecular, tomado de la Referencia 68.

En esta etapa, debe subrayarse que es esencial que el grupo espaciador que conecta las dos mitades anfífilas de un surfactante Gemini debe estar tan cerca como sea posible de las cabezas polares. Los surfactantes “Gemini”, donde el espaciador conecta las zonas anfífilas “a la mitad de las colas hidrofóbicas” son, en realidad, surfactantes Bolaform (Figura 17) con una ramificación alquílica y no muestran las propiedades mencionadas anteriormente.

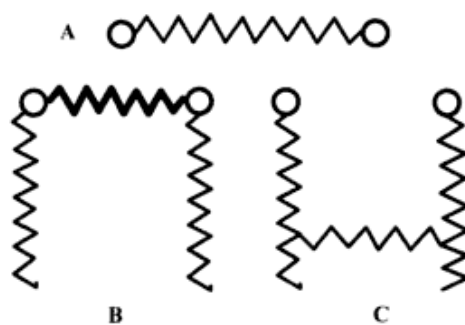


Figura 17. A) surfactante Bolaform, B) surfactante Gemini, C) surfactante Bolaform con dos cadenas alquílicas como sustituyente.

La más completa recopilación de números de agregación micelar (N_{ag}) en agua se ha obtenido para la serie de surfactantes 10-s-10 y 12-s-12. En la Figura 18 se observa que la variación de N_{ag} con la raíz cuadrada de la concentración de surfactante micelizado para los diferentes surfactantes converge aproximadamente al mismo valor de N_{ag} en la CMC.^{70,71}

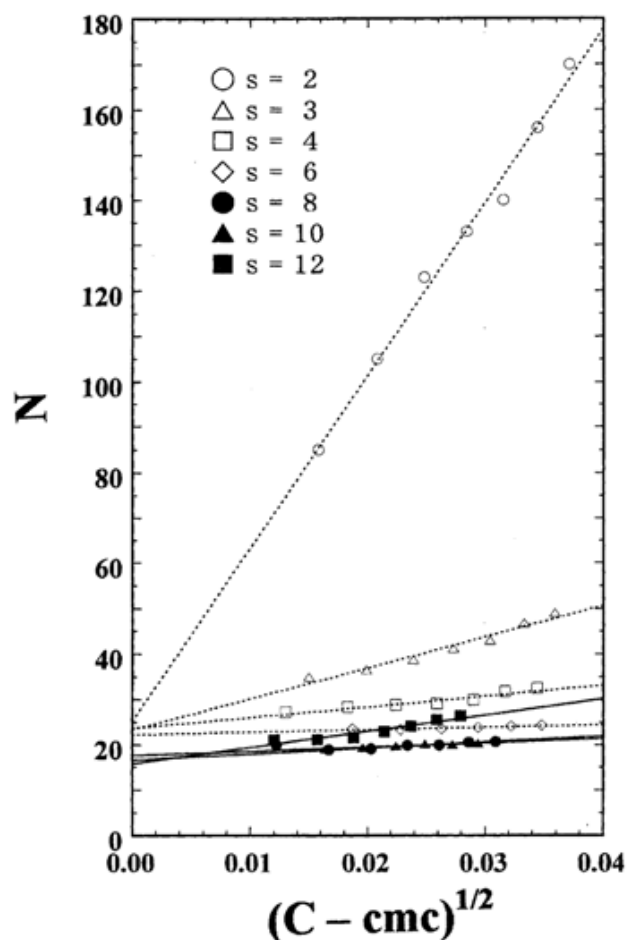


Figura 18. Comportamiento del N_{ag} respecto de la concentración y de la longitud del espaciador (s) para el surfactante 10-s-10, del trabajo de Hattori y colaboradores⁷²

El valor de N_{ag} hallando a través de la extrapolación lineal es muy cercano al máximo para micelas esféricas formadas por el surfactante monomérico correspondiente con $m=10$, lo que indica que las micelas 10-s-10 son casi esféricas a concentraciones próximas a la CMC. A medida que la longitud del espaciador (s) disminuye, el aumento de N_{ag} con la concentración se hace más pronunciado, lo que indica una mayor tendencia al crecimiento micelar y un cambio de forma de micelas.

La microscopía electrónica de transmisión a temperatura criogénica (Cryo TEM) aplicada a soluciones de estos surfactantes permite una visualización directa de las micelas de surfactante Gemini, las cuales varían su forma con la concentración de surfactante.⁷³ Para concentraciones bajas son apreciables micelas esféricas o esferoidales, y a concentraciones superiores aparecen micelas alargadas, en formas de bastón (rod-like), en forma de gusano (worm-like), en forma de hilos (thread-like), con ramas (branched), y por último en un entrecruzamiento de “hilos”, donde aparecen anillos cerrados y otra clase de formas micelares exóticas.

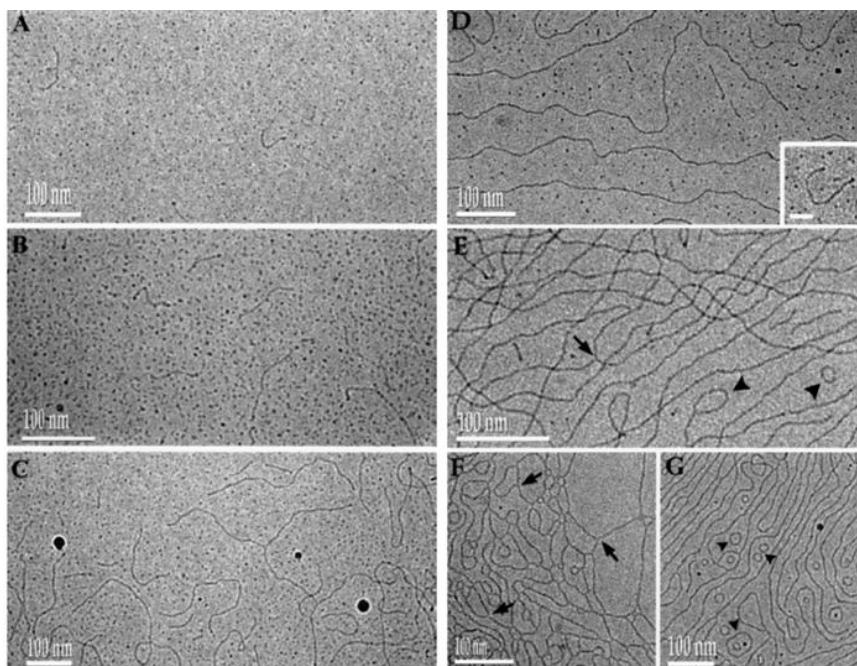


Figura 19. Imágenes del surfactante G12-2-12 en agua capturadas utilizando Crio-TEM: A) 0.26, B) 0.50, C) 0.62, D) 0.74, E) 1.0, F) y G) 1.5 %p. Imágenes de la Referencia 73.

I.3.5. Usos y aplicaciones

Los surfactantes Gemini ofrecen la posibilidad de disminuir el impacto ambiental de los detergentes, ya que es necesaria una cantidad mucho más pequeña para realizarla misma función que los detergentes tradicionales, siendo muchos de ellos sintetizados con grupos clave para su biodegradabilidad.^{60,58} Además, su inusual eficiencia y su versatilidad química es de gran comodidad en la formulación de nuevos detergentes concentrados. Los bajos valores de CMC de los surfactantes Gemini significan que la concentración de surfactante Gemini no micelizado (libre) en la solución es también mucho menor. Esto puede resultar en una menor toxicidad e irritación y también en una mayor eficiencia en la solubilización de material insoluble en agua.⁷⁴ El empaquetamiento más cercano de las cadenas hidrofóbicas de surfactantes Gemini en la interfaz se traduce en películas interfaciales lateralmente más cohesivas y, por tanto, en mejores propiedades espumantes,⁷⁵ dispersantes,⁷⁶ y emulsionante.⁷⁷

Los surfactantes Gemini son de mucho interés para los fabricantes de cosméticos, shampoo, lociones y productos de cuidado personal, debido a su blandura, suavidad al tacto y la ausencia de irritación de la piel. Por ejemplo una serie de surfactantes Gemini aniónicos con cabeza polar de sulfoesteres dio menor desnaturalización de albumina de suero bovino por un factor de 10 en comparación a su monómero y una solución al 5% p/p aplicado sobre la piel durante 5 días no dio lugar a enrojecimiento o erupciones.⁷⁸ Esto se

debe principalmente al alto peso molecular del surfactante que impide la absorción del mismo en capas profundas de la dermis.

La industria de la tinción de textiles se ha beneficiado de la aparición de los surfactantes Gemini.⁷⁶ Es sabido que la adición de surfactantes a baños de tinción de prendas afecta a los parámetros de teñido tales como estabilidad del baño de tinte, la nivelación de tintura, la velocidad de tinción de las prendas, y la absorción de colorante, debido a la capacidad dispersante, emulsificante y solubilizante del surfactante. Se ha encontrado que los surfactantes Gemini son más eficaces que los surfactantes convencionales. Choi y colaboradores estudiaron la tinción dispersa de nylon-6⁷⁹ y poliéster⁸⁰ por el colorante 1,4-diaminoantraquinona (1,4-DDA) en presencia de los surfactantes Gemini catiónicos 12-3-12 y 12-6-12 y compararon los resultados con los obtenidos para el surfactante convencional correspondiente (DTAB). Con las dos telas, la velocidad de teñido siguió el siguiente orden DTAB<12-3-12 <12-6-12. En estos experimentos se observó que la capacidad de solubilización era fuertemente dependiente de la estructura del surfactante y del colorante. Los autores concluyeron que los surfactantes Gemini se pueden utilizar para controlar la cinética de la tintura o para mejorarla absorción del colorante en la tinción por dispersión en poliéster y el nylon-6.

En la actualidad la gran capacidad formadora de espuma del surfactante Gemini se está comenzando a explorar en los procesos de minería industrial que hacen uso de la técnica de flotación. Los surfactantes Gemini mostraron una mayor capacidad que sus monómeros a la hora de separar la magnetita del cuarzo, favoreciendo así la des-silicación del mineral de hierro.⁸¹ Por su parte la flotación de aluminosilicatos favoreció la separación decaolinita, pirofilitae illita, así como mineral de bauxita diaspórica.⁸²

En los últimos tres años ha habido un alza en la cantidad de artículos que estudian la unión de los surfactantes Gemini con el ADN,^{52,83-85} Esto se debe a que las moléculas de Gemini, por su inusual atracción por el ADN, son especialmente útiles en el proceso de transfección de genes, utilizada en la terapia de genes.⁸⁴ Estas moléculas son especialmente útiles en el transporte de genes debido a que combinan baja citotoxicidad y gran asociación a la célula junto con diferentes niveles de interacción con el DNA y una intermedia capacidad de desestabilizar el complejo en presencia de membranas lipídicas modelo.^{86,87} Por otra parte los surfactantes Gemini presentan una gran acción antibacterial y antifúngica⁸⁸ en especial en su capacidad para prevenir la formación de biofilm y destruirlo cuando se halla formado.

Los surfactantes Gemini han sido ampliamente estudiados en agua,⁸⁹ diversos solventes polares y mezclas de solventes,⁹⁰ especialmente formando emulsiones y microemulsiones. Incluso se los ha estudiado en mezcla con otros surfactantes,^{91,92} observando el cambio de la morfología micelar. Sin embargo, son contados los estudios donde se exploran las propiedades de esta familia de surfactantes en solventes apolares, especialmente en la formación de micelas inversas.^{12,93} Los estudios sistemáticos existentes no han mostrado pruebas contundentes de la formación de micelas inversas, limitándose únicamente a calcular los parámetros micelares de manera teórica.⁹⁴ Este vacío otorga la posibilidad de ampliar el conocimiento acerca del comportamiento de estos surfactantes en nuevos ámbitos y expandir sus posibilidades de aplicación. Es esta área tan interesante sobre la cual está enfocada el presente trabajo.

Se ha observado que los surfactantes Gemini de amonio cuaternario requieren para la formación de micelas inversas sustancias que asistan en el proceso de micelización.⁹³⁻⁹⁵ Estas sustancias suelen ser alcoholes de cadena corta con capacidad de actuar sobre el surfactante y la interfaz micelar, modificando sus propiedades de empaquetamiento y favoreciendo su agregación en micelas, proceso que de otra forma sería termodinámicamente desfavorable. Debido a su acción estas moléculas suelen denominarse cosurfactantes.

I.4. Cosurfactantes

I.4.1. Alcoholes en la formación de micelas inversas

Pérez-Casas y colaboradores⁹⁶ generaron una imagen molecular razonable de la interacción de n-alcoholes con el surfactante aniónico (AOT) en la presencia y ausencia de micelas inversas haciendo uso de estudios de dispersión de luz dinámica (DLS) y capacidad calorífica. En la ausencia de micelas inversas, todos los alcoholes forman complejos con las moléculas de AOT libres en solución, un proceso que compite con la auto-asociación de los alcoholes. Según los autores el complejo de n-alcohol:AOT probablemente se forme a través de una interacción entre el grupo hidroxilo del alcohol y la cabeza iónica de AOT. Cuando se estudia el comportamiento de las micelas inversas acuosas de AOT en presencia de diferentes alcoholes, se observan dos comportamientos según sea el largo de la cadena hidrocarbonada del alcohol:

- (i) metanol y etanol, debido a su corta cadena, se encuentran en el corazón acuoso de la micela. Cuando la concentración de AOT es baja estos alcoholes sólo interactúan con el

agua, pero a altas concentraciones de AOT también forman un complejo con las moléculas de AOT en la interfase micelar,

(ii) n-butanol, n-alcoholes y alcoholes de cadena ramificada interactúan con las moléculas de AOT retirándolas de las micelas para formar complejos surfactante:alcohol. Los alcoholes también pueden penetrar la interfaz micelar, en la que también forman un complejo con AOT.

La longitud de la cadena hidrocarbonada juega un papel fundamental en la distribución de los alcoholes en los diferentes ambientes micelares y en la interacción con los diferentes grupos polares del surfactante.

Las micelas inversas formadas con surfactantes aniónicos, tales como AOT, solubilizan grandes cantidades de agua en la fase orgánica, sin la adición de otros compuestos orgánicos.⁹⁷⁻⁹⁹ Sin embargo los surfactantes catiónicos por lo general requieren un cosurfactante, con el fin de formar micelas inversas¹⁰⁰⁻¹⁰⁷ y estas micelas inversas catiónicas solubilizan una menor cantidad de agua que las micelas inversas aniónicas.

Durante los últimos años varios investigadores han tratado de encontrar el rol de los alcoholes en la formación de micelas. Kahlweit y colaboradores¹⁰⁸ describen la forma de actuar de los alcoholes como la de un anfifilo débil cuando se añade a una mezcla binaria de agua-solvente apolar. Por lo tanto, el alcohol se trata como "co-disolvente" que se reparte entre el dominio acuoso y la película anfifílica. Strey y Jonstromer¹⁰⁹ han estudiado el papel de alcoholes de cadena media sobre el comportamiento de fase de las microemulsiones en sistemas ternarios y llegaron a la conclusión de que cuanto mayor es la longitud de la cadena de alcohol, tanto más flexible se vuelve la interfase. A partir de experimentos en películas flexibles, Dimeglio y colaboradores¹¹⁰ concluyeron que los alcoholes de cadena corta reducen la rigidez de la película interfacial. Estos grupos han remarcado que la acción principal de los n-alcoholes en solución micelar es la de disminuir la rigidez de la interfaz volviéndola más flexible favoreciendo los procesos de micelización.

Wang y colaboradores¹¹¹ han estudiado la formación de micelas inversas en isooctano con un surfactante catiónico de dos colas llamado cloruro de dioctildimetilamonio (DODMAC), que se puede disolver en isooctano sólo en la presencia de un alcohol (n-decanol). Ellos observaron la disminución de la encapsulación de agua

con el aumento de la concentración de alcohol por encima de 175 mM, y para su explicación se consideraron tres fenómenos:

- (i) el alcohol participa en la región interfacial micelar para apantallar las fuerzas de repulsión entre los grupos cargados positivamente. Con el aumento de la concentración de alcohol, las moléculas de surfactante son empaquetadas más cerca unas a otras, lo que reduce la encapsulación de agua (por hidratación de las cabezas polares) y el tamaño de las micelas inversas. Este resultado es consistente con un modelo geométrico de una micela inversa cuando se considera el parámetro de empaquetamiento P_c .¹¹² Una condición geométrica necesaria para la formación de micelas inversas es $PC > 1$. La mayoría de los surfactantes catiónicos no puede satisfacer esta condición cuando están solos en la fase orgánica. La adición de un alcohol que se ubica en la región interfacial de las micelas inversas tiene el efecto de aumentar el volumen de la cola del surfactante v y reducir el área superficial efectiva a_0 , facilitando de este modo la formación de micelas inversas.
- (ii) debido a que el surfactante DODMAC es una sal de amonio cuaternario, existe un equilibrio entre el ion del surfactante (S^+) y la forma de par iónico (SCI) del surfactante.



La forma iónica de DODMAC reside en la región interfacial de micelas inversas, mientras que la forma no disociada está presente en la fase orgánica externa solvatada por el alcohol, así como también en la región interfacial. La polaridad de la fase orgánica se incrementa con la concentración de alcohol, produciendo que la misma se convierta en un mejor disolvente para la forma no disociada del surfactante, y por lo tanto menos surfactante está disponible para formar micelas inversas;

- (iii) también hay un efecto sinérgico, que tiende a reducir aún más la absorción de agua. Debido al fenómeno (i), la constante dieléctrica en el interior del corazón acuoso disminuye. Esta disminución desplaza el equilibrio del surfactante de la forma iónica a la forma no disociada.¹¹³ Al igual que en (ii), la forma no disociada puede migrar a la fase orgánica y por lo tanto reducir aún más la absorción de agua.

Debido a esto resulta importante la acción que posea el cosurfactante sobre el parámetro de empaquetamiento de surfactante y sobre el equilibrio de disociación de los surfactantes catiónicos ya que el mismo es capaz de arrastrar las moléculas de surfactantes desde la interfaz micelar hacia el solvente apolar externo disminuyendo la cantidad de agua que el sistema puede encapsular.

I.4.2. Efecto de la longitud de la cadena de los alcoholes

Se ha demostrado que los alcoholes de cadenas hidrocarbonadas más largas permiten la formación de micelas inversas a concentraciones más bajas que los alcoholes con cadenas cortas.¹¹⁴ La energía de interacción del surfactante con el solvente encapsulado y con el solvente externo es afectada por la presencia del cosurfactante y a medida que la cadena hidrocarbonada del n-alcohol se alarga las interacciones con el solvente apolar y con las colas hidrocarbonadas del surfactante resultan más fuertes. Esto produce una modificación del volumen efectivo de las colas del surfactante, cambiando su parámetro de empaquetamiento lo que se traduce en una menor CMC.¹¹⁵ Por lo tanto la longitud de la cadena del cosurfactante tiene un rol importante en el balance de energías de interacción entre el surfactante y el solvente no polar y en su localización en la interfaz micelar.

Lang y colaboradores¹⁰⁶ observaron que el efecto de aumentar la longitud de la cadena de alcohol en la absorción de agua en micelas inversas catiónicas es similar a la de aumentar la longitud de cadena de surfactante¹⁰⁶⁻¹⁰⁷. Cuando la concentración de alcohol es ligeramente superior a la concentración mínima necesaria para la formación de micela inversa (concentración crítica de alcohol) la absorción de agua es mayor para los alcoholes de cadena hidrocarbonada más larga. Los alcoholes de cadena larga presentan una concentración crítica de alcohol menor por lo que su efecto de apantallamiento entre las cabezas polares de surfactante es menor resultando en micelas inversas más grandes.

El efecto de la longitud de cadena de los alcoholes puede entonces describirse según tres diferentes acciones en la interfase:¹¹⁴

1. Los alcoholes C2-C6 son adsorbidos en la interfaz en cantidades no despreciables respecto al surfactante. Los mismos separan las moléculas de surfactante, su interacción con la fase apolar es muy pequeña y esto indica que el alcohol no proporciona ninguna mejora respecto a las interacciones con la fase apolar.
2. Los alcoholes C6-C10 se encuentran en menor cantidad en la interfaz, pero proporcionan una interacción adicional en el lado del solvente no polar (es decir, lipofílica). El aumento de las interacciones en ambos lados resulta en un aumento de la solubilización y capacidad para formar micelas inversas.

3. Para alcoholes de cadena larga (C10 y más) la cantidad de moléculas de alcohol en la interfaz es insignificante. Por lo tanto, todas las variaciones en las propiedades micelares son debido a otro mecanismo, es decir, su rol como *enlazador lipofílico*.¹¹⁶

Perez-Casasy colaboradores⁹⁶ haciendo uso de la técnica de DLS encontraron, para una concentración de alcohol dada, el comportamiento del radio hidrodinámico (R_H) con número de carbono de alcohol y con el W_0 . Para cualquier alcohol a la misma concentración (o muy cerca), R_H aumenta con W_0 . Parece entonces que, al aumentar el contenido acuoso el tamaño de las micelas inversas aumentas, pero su comportamiento con la concentración de alcohol o el número de carbono es cualitativamente la misma.

I.4.3. Alcoholes como enlazadores lipófilos

Cuando los alcoholes afectan las propiedades fisicoquímicas en la interfaz, pueden ser vistos como un cosurfactante. El pentanol y el hexanol parecen combinarse con el surfactante para producir una "lipofilicidad" adicional en la interfaz. Se ha observado que es necesario un alcohol C5 o C6 para equilibrar el balance de interacciones interfacial de surfactantes muy hidrofílicos tal como dodecil sulfato de sodio en diferentes alcanos.¹¹⁷ Otra acción del alcohol como cosurfactante es la de competir con el surfactante en la adsorción interfacial debido a que las moléculas de alcohol entran en la zona interfacial y separan las moléculas de surfactante entre sí. Como consecuencia, la concentración de surfactante interfacial por unidad de superficie disminuye. Si la adsorción del surfactante es la característica dominante, entonces esta "dilución" da como resultado una reducción de la intensidad de las propiedades tales como el arreglo interfacial, disminución de la tensión de la interfaz y la solubilización.^{116,118}

Cuando la longitud de la cadena de alcohol aumenta, su interacción en el lado polar de la interfaz permanece constante (a través del grupo OH), mientras que su interacción en el lado no polar aumenta. Más allá de cierta longitud de cadena, el alcohol ya no está presente en el equilibrio interfacial y se comporta esencialmente como solvente no polar concentrándose como una capa de solvente en la zona de la interfaz del lado no polar y puede desempeñar el papel de un enlazador lipofílico (lipophilic linker)¹¹⁴ como se ilustra en la Figura 20.

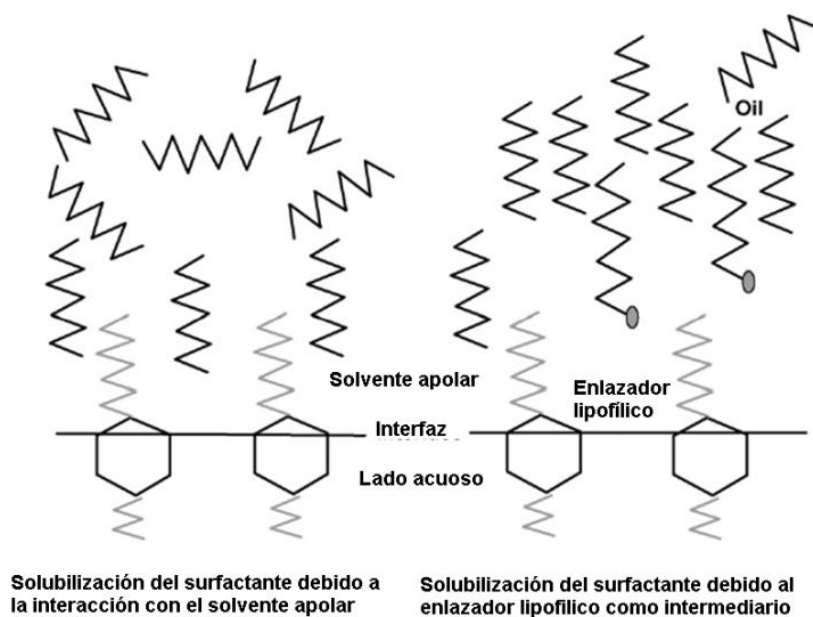


Figura 20.Representación esquemática de la acción de un enlazador lipofílico

Las moléculas de enlazadores lipofílicos presentan una orientación definida a causa de sus grupos polares lo que produce un alto orden en las moléculas de solvente de las capas próximas a la interfaz. Este orden resulta en una mejora marcada en las interacciones solvente:solvente y solvente:surfactante, extendiendo efectivamente el alcance de las colas de surfactante en el solvente, proporcionando una interacción adicional. Este efecto muestra la importancia de la localización de los n-alcoholes en la interfaz micelar.

I.4.4. Solubilización y localización de solutos en micelas inversas

La solubilización puede ser definida como el fenómeno de incrementar la solubilidad de una sustancia, normalmente insoluble o poco soluble en un medio homogéneo, por la presencia de micelas.¹¹⁹ La incorporación de sustratos orgánicos o inorgánicos al interior de las micelas inversas representa una propiedad esencial de estos agregados y juega un rol muy importante en los procesos tanto biológicos como industriales.

Los sistemas micelares pueden ser descritos considerando el diagrama de fases de un sistema ternario agua-surfactante-cosurfactante, como se muestra en la Figura 21 para el sistema agua-surfactante iónico-alcohol de cadena larga.

La solución micelar acuosa “A” solubiliza algo de alcohol para formar micelas directas), mientras que la solución B disuelve grandes cantidades de agua, formando micelas inversas. Estas dos fases no están en equilibrio, sino que están separadas por una tercera región, llamada fase laminar cristalina líquida.¹²⁰

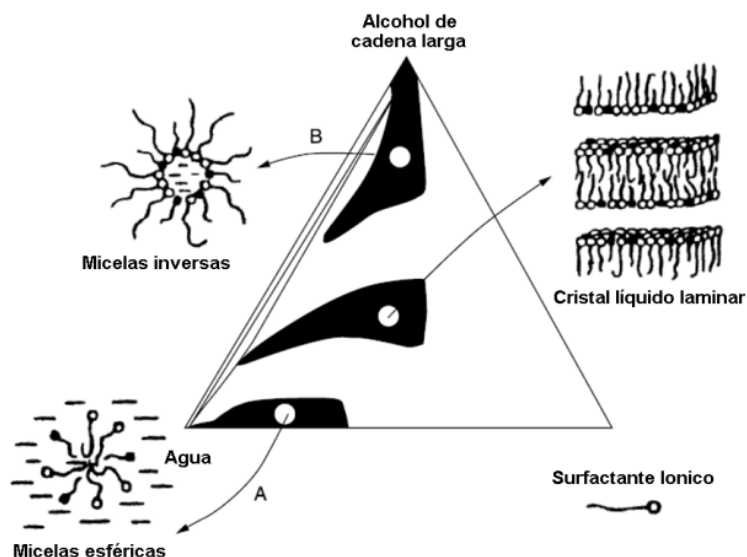


Figura 21. Diagrama de fase del sistema ternario agua-surfactante-alcohol. Imagen adaptada de referencia 53.

Los procesos como la síntesis de nanopartículas,¹²¹ reacciones catalizadas por micelas inversas¹²² y reacciones enzimáticas en medios confinados^{123,124} son beneficiarios del poder de solubilización de las micelas inversas. Además, la solubilización está conectada a la acción de fármacos sobre un gran número de tejidos y órganos. En fisicoquímica, la solubilización está relacionada al estudio de las fuerzas intermoleculares de los coloides, a las interfases moleculares y al estado líquido. Un ejemplo es la solubilización de una molécula prueba en la interfaz micelar la que, al interactuar con la misma, puede dar información valiosa de la interfaz en cuanto a la flexibilidad, la capacidad dadora/aceptora de puente de hidrógeno, a las propiedades de hidratación, etc.¹²⁵ La investigación de la dinámica de solubilización de sondas moleculares en micelas inversas puede contribuir al entendimiento general de los procesos de transporte a través de estructuras más complejas como las membranas.

Determinar la localización de un dado soluto en una micela debido al proceso de solubilización, es de gran importancia para explicar las propiedades de ese soluto y las de su microentorno. Es ampliamente conocido que algunas propiedades del soluto, tales como el espectro electrónico, la capacidad de formar complejos electrón dador – aceptor (EDA) y la reactividad química, son dependientes de la polaridad del medio que rodea el soluto.¹²⁶ En las micelas inversas, la polaridad sensada por un soluto y por ende las propiedades químicas que éste manifieste, dependerán de su sitio de solubilización.

De forma cualitativa las posibles localizaciones promedio de solutos solubilizados en soluciones de micelas inversas se resumen en la Figura 22.

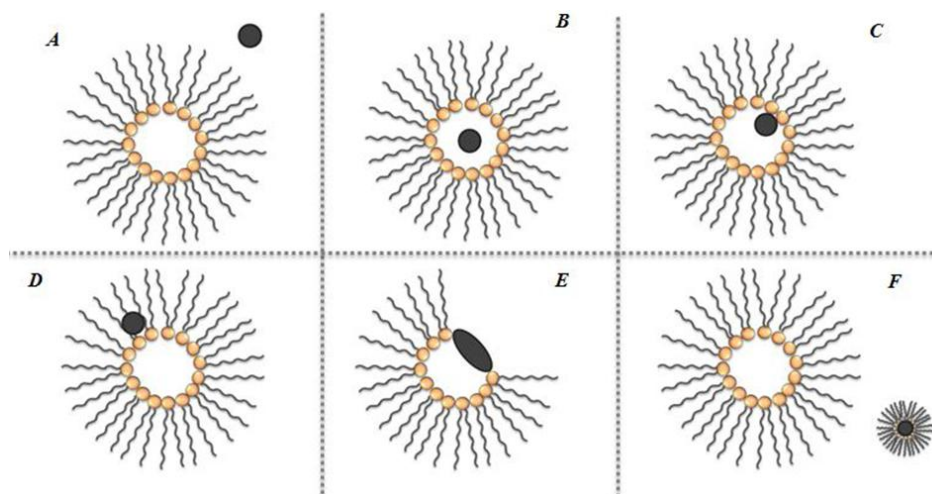


Figura 22. Representación esquemática de las posibles localizaciones de un soluto en una solución de micelas inversas.

Para moléculas que son solubles solamente en un solvente no polar (caso A), el soluto se mantendrá soluble en la fase dispersante y, por lo tanto, no modificará la estructura de la micela inversa. Las propiedades físicas y químicas de este tipo de solutos medidas en el sistema micelar, deberían ser similares a las encontradas en soluciones homogéneas del solvente orgánico puro. Para moléculas localizadas en el corazón polar acuoso (caso B), se espera que las propiedades físicas y químicas medidas sean similares a las obtenidas en solución acuosa aunque no exactamente iguales. Una molécula ubicada en la interfaz del lado de las cabezas polares (caso C) se hallan interactuando con la interfaz ligeramente, ubicándose en la región más polar del sistema en el caso de que el surfactante formando la micela sea iónico.

Aquellas moléculas localizadas en la parte externa de la interfaz micelar (caso D) se comportan de manera similar a lo observado en el primer caso, es decir, no modifican la estructura de la micela. Una sonda ubicada en esta región puede sensar propiedades de la interfaz micelar diferentes a la del caso C. Los solutos localizados en la interfaz (caso E) actúan como cosurfactantes causando un aumento en el área superficial modificando además las propiedades interfaciales. Finalmente los solutos polares que son demasiado grandes comparados con el tamaño de la laguna acuosa, pueden inducir la autoorganización de las moléculas de surfactante y la formación de pequeños agregados alrededor de ellos (caso F).

I.5. Modelo de las Pseudofases

Como se mencionó anteriormente, en los sistemas microheterogéneos un soluto puede estar localizado en una variedad de microentornos y su comportamiento puede ser difícil de comprender. La aproximación más simple para comenzar a entender los procesos de solubilización y reparto de moléculas en las micelas inversas es el *modelo de dos pseudofases*,¹²⁷ el cual considera al sistema como si estuviera compuesto por dos fases: el solvente no polar circundante y el microagregado. El soluto puede estar localizado en dos sitios posibles; en el solvente orgánico externo y/o en el sistema micelar formado por las moléculas de surfactante y agua (Figura 23 a).^{128,129} Este modelo considera que las propiedades de los sistemas micelares son independientes de la concentración de surfactante empleada, y que sólo dependen del parámetro W_0 .

Cuando se requiere un modelo más complejo, que tome en cuenta la presencia del agua encapsulada como una nueva fase se produce un nuevo nivel de aproximación: existe un solvente polar externo, una interfaz micelar y una laguna acuosa compuesta por un medio homogéneo (es decir que no hay distintas lagunas acuosas o distintos tipos de arreglos de agua en la laguna acuosa). Consideraciones energéticas simples permiten concluir que solutos pequeños, muy polares, podrían estar preferentemente asociados al interior micelar; mientras que solutos menos polares o anfipáticos podrían estar principalmente localizados en la interfaz (Figura 23 b). Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la distinción entre interfaz e interior micelar es artificial, que la micela es un continuo de diferentes características, y que los solutos solubilizados pueden estar distribuidos sobre todo el volumen con un intercambio continuo de posiciones.^{127,128} En presencia de distintos tipos de agua, por ejemplo en micelas formadas por AOT/n-heptano a $W_0 > 10$, podemos considerar hasta cuatro diferentes localizaciones: el solvente neto, la interfaz solvente neto/micela, el interior micelar de la interfaz y la laguna acuosa (Figura 23c).

En micelas inversas, la relación superficie/volumen es demasiado alta como para que moléculas orgánicas no polares puedan ser significativamente incorporadas a la interfaz micelar, conduciendo a cambios significativos en sus propiedades espectroscópicas y reactividad.¹²⁷

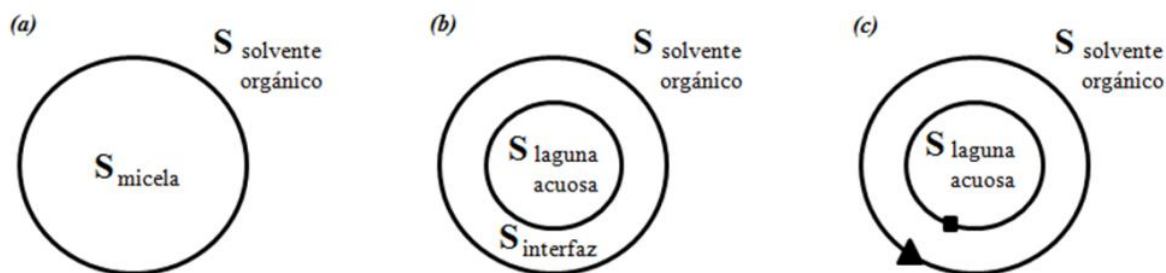


Figura 23. Modelos de pseudofases para la asociación de solutos a micelas inversas: (a) modelo de dos pseudofases, (b) modelo de tres pseudofases, (c) modelo de cuatro pseudofases. El soluto puede estar en la fase orgánica, en la laguna acuosa, en el lado externo (\blacktriangle) o en el lado interno (\blacksquare) de la interfaz. Adaptado de referencia 127.

I.6. Efecto del solvente sobre los espectros de absorción

Cuando se miden los espectros de absorción de un compuesto en solventes de distinta polaridad se encuentra que la posición, la forma y/o la intensidad de las bandas de absorción pueden ser modificadas. Esos cambios son el resultado interacciones intermoleculares soluto-solvente (tanto específicas como no específicas), las cuales tienden a modificar la diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado de la molécula que absorbe la luz.^{130,131} La influencia del medio sobre el espectro de absorción puede ser tratada desde diferentes puntos de vista: a) comparando el cambio espectral observado en el solvente en estudio con el obtenido en fase gaseosa o, b) con el observado en otro solvente. Como en la mayoría de los casos no es posible obtener el espectro de las sustancias en fase gaseosa, la influencia de un solvente dado se hace comparando el espectro obtenido con el registrado en un solvente de referencia, tal como ciclohexano, debido a que sus interacciones con el soluto sólo son dispersivas.^{130,132} A la hora de determinar los efectos del solvente sobre los espectros de absorción se consideran también todos aquellos cambios espectrales que provienen de la alteración de naturaleza química de la molécula absorbente llevadas a cabo por el medio, tales como las transferencias de protón o de electrón entre el solvente y el soluto, la ionización, la formación de complejos, o los equilibrios de isomerización. Las teorías del efecto del solvente sobre el espectro de absorción suponen que los estados químicos del soluto aislado y solvatado son los mismos, y se consideran a estos efectos sólo como una perturbación física de los estados moleculares más importantes de la especie que absorbe. De este modo, el efecto de solvente puede ser utilizado para obtener información sobre las interacciones soluto - solvente.^{133,134}

El *solvatocromismo* es el término utilizado para describir los cambios producidos en la posición (y a veces en la intensidad) de las bandas de absorción cuando se cambia la polaridad del solvente. Cuando ocurren corrimientos hacia menores longitudes de onda o *hipsocrómicos*, el fenómeno es llamado *solvatocromismo negativo*. Cuando los corrimientos son a mayores longitudes de onda o *batocrómicos*, el fenómeno es llamado *solvatocromismo positivo*.¹³⁵

El efecto de solvente sobre el espectro de absorción, depende fundamentalmente de la naturaleza de la transición. En este sentido, las transiciones electrónicas de mayor interés corresponden a las $n \rightarrow \pi^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$ y las absorciones de transferencia de carga. Se ha establecido experimentalmente que las moléculas que exhiben un pronunciado corrimiento solvatocrómico son aquellas cuya distribución de cargas en el estado fundamental difiere considerablemente de la distribución en el estado excitado. En otras palabras, aquellas cuyo momento dipolar (μ) en el estado excitado (μ_e) es diferente del μ en el estado fundamental (μ_g). A medida que el estado excitado es más polar que el estado fundamental ($\mu_g < \mu_e$), se produce un corrimiento batocrómico del máximo de la banda de absorción cuando se incrementa la polaridad del solvente (Figura 24a). En cambio, si el estado fundamental es más polar que el excitado ($\mu_g > \mu_e$), se produce un corrimiento hipsocrómico (Figura 24 b).

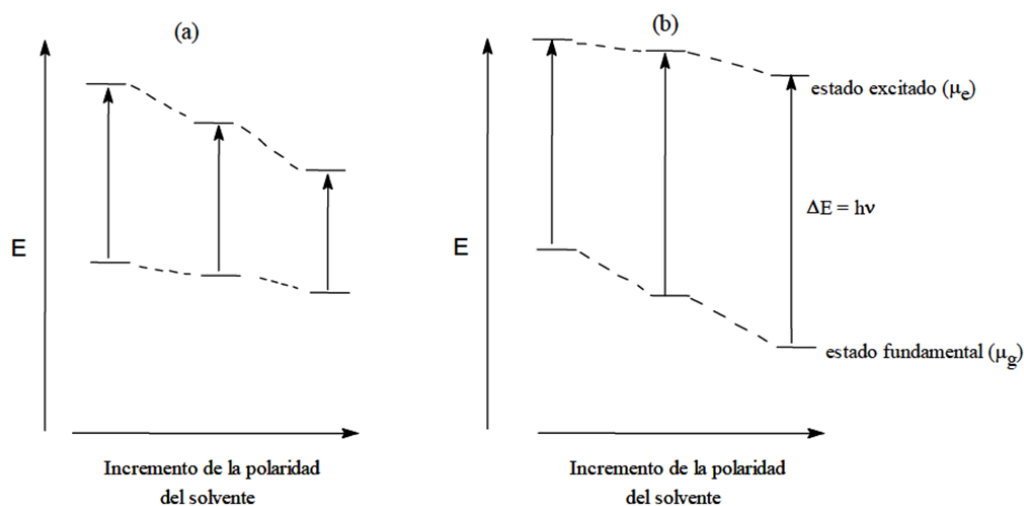


Figura 24: Diagrama cualitativo del efecto de solvente sobre la energía de la banda de absorción UV-Visible. (a) $\mu_g < \mu_e$; (b) $\mu_g > \mu_e$.

I.7. Parámetros empíricos del solvente

Para un dado sistema soluto-solvente el problema básico consiste en determinar qué efecto o efectos están presentes, y en este caso, cuál es el dominante. Para ello, se hace uso

de los parámetros de solvente determinados por estudios teóricos o a través de escalas empíricas, que tratan de explicar el efecto observado. El estudio en medio homogéneo puede plantearse teniendo en cuenta todas las posibles interacciones (específicas y no específicas) soluto-solvente existentes en un dado sistema. Usualmente dichas interacciones están basadas en modelos clásicos o mecanocuánticos, que consideran al solvente como un continuo macroscópico caracterizado sólo por constantes físicas como son la densidad (δ), la constante dieléctrica (D) o el índice de refracción (η). En general, los resultados obtenidos mediante estos cálculos teóricos, no tienen en cuenta interacciones específicas como son las de tipo puente hidrógeno o complejos electrón dador-aceptor. La falta de expresiones teóricas sencillas que puedan tener en cuenta todos los efectos, derivan en el uso de escalas empíricas de polaridad de solvente. Desde los comienzos de los años sesenta se empezaron a utilizar los parámetros de polaridad de solvente denominado $E_{T(30)}$ ¹³⁶ y el parámetro Z de Kosower.¹³⁷ A pesar de que los parámetros empíricos pueden servir como una buena aproximación de las distintas propiedades del medio, hay muchos procesos sensibles al solvente que no dependen de una única propiedad de éste sino de varias a la vez. De allí la necesidad del uso de ecuaciones multiparamétricas que relacionan alguna propiedad fisicoquímica con todas las posibles interacciones soluto-solvente presentes en un sistema. Las ecuaciones multiparamétricas tienen la forma general dada por la Ecuación 5 y relacionan: la propiedad fisicoquímica en estudio con los diferentes parámetros empíricos del solvente.¹³⁸

$$A = A_0 + bB + cC + dD + \dots \quad \text{Ecuación 5}$$

donde A es la propiedad fisicoquímica en estudio dependiente del solvente, como puede ser una constante de equilibrio, una constante cinética, la frecuencia del máximo de una banda de absorción o emisión, la solubilidad de un dado soluto. A_0 es la propiedad estadística correspondiente en fase gaseosa o en un dado solvente de referencia, B , C , D , representan distintos parámetros de solvente, los que tienen en cuenta las diferentes interacciones soluto-solvente y b , c , d , son los respectivos coeficientes que miden la sensibilidad de A , a los diferentes parámetros. Es posible así utilizar los parámetros obtenidos con estas correlaciones para interpretar el efecto de solvente, con información del tipo y de la magnitud de las interacciones.

Sobre la base de la Ecuación 5, se han hecho numerosos estudios de procesos físicos y químicos,¹³⁹⁻¹⁴¹ Una de las aproximaciones más utilizadas para dilucidar y cuantificar las distintas interacciones soluto-solvente es el método de comparación

solvatocrómica de Kamlet y Taft.¹⁴² Según este método, se toman los espectros de absorción y/o de emisión de la molécula a estudiar en varios solventes orgánicos con distintas características fisicoquímicas (polaridad, capacidad dadora y aceptora de puente de hidrógeno) y luego se realiza una regresión lineal múltiple (RLM) entre la frecuencia del máximo de absorción o emisión con parámetros de solventes utilizando la Ecuación 6.¹⁴³

$$\nu = \nu_0 + s\pi^* + a\alpha + b\beta \quad \text{Ecuación 6}$$

donde π^* es el índice de polaridad/polarizabilidad, α y β miden la habilidad del solvente de donar o aceptar hidrógeno en una interacción del tipo puente de hidrógeno. Los factores s , a y b son los coeficientes de sensibilidad de la banda en estudio a los correspondientes parámetros de solvente donde a depende de la capacidad para aceptar puente de hidrógeno y b de la capacidad de donar puente de hidrógeno. Como las escalas de π^* , α y β están normalizadas, los cocientes entre los distintos coeficientes: a/s , b/s y a/b dan una medida cuantitativa de la contribución relativa del parámetro escogido.¹⁴⁴

I.8. Moléculas Pruebas

Existe una enorme variedad de moléculas prueba para caracterizar el microentorno dentro de los sistemas organizados como son las micelas inversas. La ubicación y las interacciones de las mismas con el microentorno que las rodea tiene gran influencia en la comprensión de muchos fenómenos que ocurren dentro de las mismas. La validez de la información obtenida a través de las técnicas espectroscópicas de absorción depende principalmente de tres factores:¹⁴⁵ i) la localización de la molécula prueba, la cual debe ser conocida para poder así tener precisión de la información obtenida ii) la concentración de la misma, la cual debe de ser mínima para no perturbar el sistema a estudiar y iii) la sensibilidad de la molécula utilizada a los cambios en las propiedades del microentorno que la rodea.

I.8.1. Gemini y moléculas prueba

La interacción surfactante-pigmento tiene un especial interés en el ámbito de la tinción, textil e industria fotográfica y a su vez como sensibilizador para la fotoconductividad en la química biológica, medicinal y medioambiental.¹⁴⁶⁻¹⁵⁰ En particular se sabe que los surfactantes Gemini presentan una interacción con moléculas como el cristal violeta¹⁵¹ y curcumina,^{152,153} mostrando una fuerte interacción que afecta el espectro de absorción/emisión de la molécula, siendo la interacción más fuerte cuando

presentan cargas opuestas. Esto abre la posibilidad de utilizar moléculas prueba para sensar el ambiente micelar justo en la interfaz.

I.8.2. Molécula prueba QB

Al utilizar una molécula prueba, idealmente, se espera que ésta no perturbe significativamente al sistema de interés y que a su vez permita sensar sus propiedades. Con estas consideraciones, la betaína 1-metil-8-oxiquinolinio (QB) cuya estructura se observa en la Figura 25, es una de las sondas ópticas más pequeñas que han sido empleadas para la investigación de sistemas micelares y se asume que no perturba dichos sistemas.¹⁵⁴ Debido a su estructura zwitteriónica, la molécula QB es fuertemente hidrofílica (su coeficiente de partición entre benceno y agua es $> 1:500$) y por esto se espera que su localización preferencial sea el corazón acuoso del agregado. Otra de las ventajas de utilizar QB es que además de su gran sensibilidad a la polaridad, esta sonda no introduce contraiones libres dentro de la micela.

El comportamiento solvatocrómico observado está estrechamente relacionado al comportamiento del compuesto $E_{T(30)}$ de Dimroth, y ha sido utilizado para estudiar la micropolaridad y la capacidad donora-aceptora de puente de hidrógeno en micelas inversas acuosas.¹⁵⁵

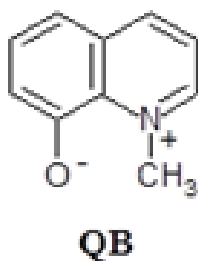


Figura 25. Estructura de 1-metil-8-oxiquinolinio (QB).

En la Figura 26 se observa un espectro representativo de QB en diferentes solventes. La molécula prueba QB, presenta dos bandas de absorción características: i) la banda B_1 , en la región visible del espectro, asignada a la transferencia de carga desde el oxígeno al nitrógeno y, ii) la banda B_2 , en la región ultravioleta del espectro, asignada a la transferencia de carga desde el oxígeno al anillo aromático. Dichas transiciones electrónicas tiene la capacidad de sensar diferentes propiedades de los solventes.

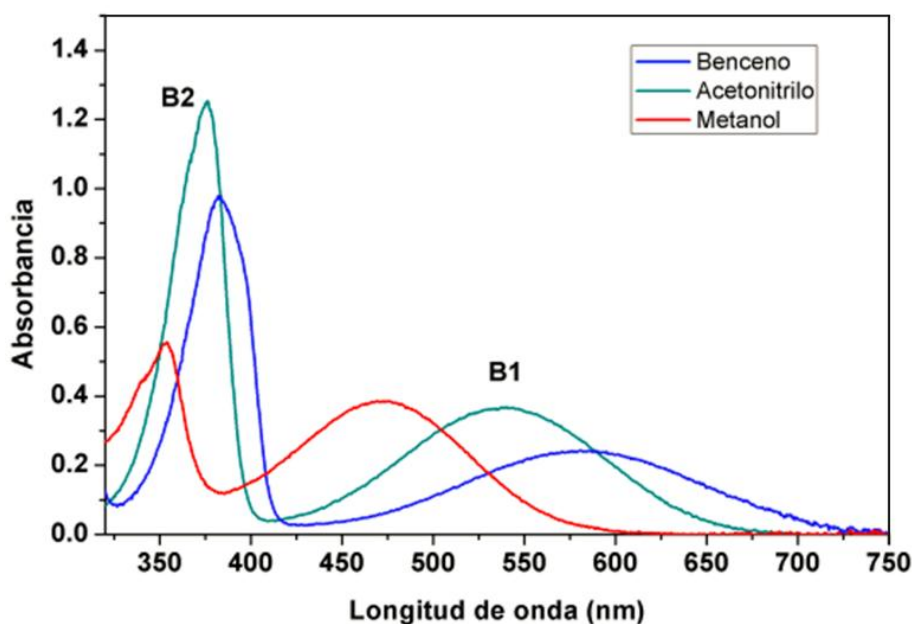


Figura 26. Espectros de QB en varios solventes. $[QB] = 3 \times 10^{-4}$ M.

Particularmente, el solvatocromismo de B_1 se debe principalmente a los cambios en la polaridad-polarizabilidad del medio, aunque esta banda también correlaciona con la capacidad donora de puente H del entorno. La banda B_1 corresponde a una transición desde un estado fundamental con un momento dipolar mayor que el del estado excitado correspondiente. Así, si se incrementa la polaridad-polarizabilidad y/o la capacidad de donar puente H del solvente, la estabilización resulta más significativa para el estado fundamental, evidenciándose corrimientos espectrales hipsocrómicos (solvatocromismo negativo, Figura 26).

La energía de transición B_1 del QB expresada en kJ/mol (E_{QB}) se puede utilizar como un parámetro de polaridad, similar al valor de $E_{T(30)}$ de Dimroth.

$$E_{T(30)} = 1.712 E_{QB} - 49.1 \quad \text{Ecuación 7}$$

La banda B_2 también se corre hipsocrómicamente con el aumento de la polaridad-polarizabilidad del solvente, aunque en menor medida que la banda B_1 . Más aún, se ha evidenciado que la frecuencia de B_2 es también sensible a la capacidad donora de puente H del entorno. Por otro lado, la relación entre las absorbancias de las bandas B_1 y B_2 ($AbsB_2/AbsB_1$) es influenciada por la capacidad donora de puente de hidrógeno de los solventes (Ecuación 8).¹⁵⁶ Los valores de $AbsB_2/AbsB_1$ son mayores para solventes con baja capacidad donora de puente de hidrógeno y decrece si ésta se incrementa. La relación $AbsB_2/AbsB_1$ en combinación con los corrimientos de los máximos de las bandas permite

que la molécula QB pueda ser utilizada como una sonda idónea para investigar las propiedades de distintos microentornos.

$$\text{AbsB2} / \text{AbsB1} = (4,17 \pm 0,11) - (3,00 \pm 0,19) \alpha \quad \text{Ecuación 8}$$

I.8.3. Molécula prueba PRODAN

La molécula prueba 6-propionil-2-dimetilamino naftaleno (PRODAN) cuya estructura se muestra en la Figura 27 presenta fluorescencia y la banda de emisión es sensible a la polaridad y capacidad donora de puente de hidrógeno del medio que la rodea.¹⁵⁷

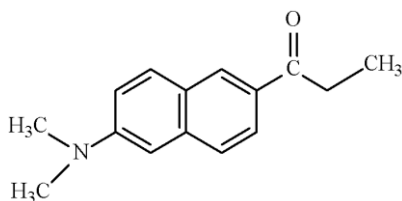


Figura 27. Estructura del 6-propionil-2-dimetilamino naftaleno (PRODAN).

Debido a estas características es generalmente elegida para sensar las propiedades en el interior de la micela inversa¹⁵⁸ sin interactuar de manera electrostática con la interfaz.¹⁵⁹ Como sonda su espectro de absorción resulta poco sensible a los cambios en su entorno, sin embargo la frecuencia de la banda de emisión resulta sumamente sensible a la polaridad y capacidad donora de puente de hidrógeno según la Ecuación 9.¹⁵⁷

$$\nu_{obsd}^{em} = 25.2 \pm 0.2 - (2.6 \pm 0.2)\pi^* - (2.5 \pm 0.2)\alpha - (1.0 \pm 0.1)\beta \quad \text{Ecuación 9}$$

Debido a su estructura ha sido utilizada exitosamente para sensar las propiedades de bicapas lipídicas¹⁵⁷ y del interior acuoso de micelas inversas.¹²⁵

I.9. Técnicas no invasivas: Estudios utilizando ¹H-RMN y FT-IR

Se denominan técnicas no invasivas a aquellas en las cuales las propiedades del sistema en estudio se obtienen a través de técnicas espectroscópicas sin la introducción en el sistema de una sonda o molécula prueba.

En los últimos tiempos se han realizado numerosos y exhaustivos estudios sobre sistemas micelares utilizando la técnica de FT-IR para determinar el comportamiento de los solventes encapsulados en el corazón polar de las micelas inversas.^{160,161} Estos estudios han revelado que la interfaz micelar tienen la capacidad de interactuar con solventes y mezclas de solventes de maneras únicas, llegando incluso a producir la separación de fases de una mezcla binaria en el interior micelar.

Pese a ser una técnica accesible, los estudios de las propiedades de los sistemas micelares inversos por FT-IR de surfactantes Gemini son escasos. Esta técnica se utilizó sobre el sistema 12-s-12/n-hexanol/heptano a muy bajas concentraciones de surfactante para investigar el estado del agua en el interior micelar utilizando el estiramiento ν_{OH}^{162} y revelaron la presencia de cuatro tipos diferentes de agua dentro del corazón polar: agua neta, agua unida al catión, agua unida al anión y moléculas de agua libre, cada una de ellas afectadas por el W_0 de una manera particular. Sin embargo la premisa básica de que cada banda obtenida en la deconvolución de la señal proviene de un tipo de agua "distinta" ha sido cuestionada por Novakiy colaboradores¹⁶³ quienes han demostrado la existencia de acoplamiento vibracional y sobretonos en el estiramiento ν_{OH} en la región de 3200 cm^{-1} . Un correcto análisis del agua en el interior micelar se debe llevar a cabo desacoplando los modos de vibración del agua utilizando agua monodeuterada.

Por su parte la técnica de ^1H -RMN es una herramienta poderosa para determinar cómo interactúan las diferentes zonas del anfifilo en el proceso de micelización y encapsulamiento de solventes polares dentro del corazón polar¹⁶⁴ ya que los protones del surfactante sufren una fuerte modificación de su entorno inmediato. De esta manera es posible determinar qué protones están siendo solvatados y complementa perfectamente la información de cómo se organiza cada componente en la interfaz micelar¹⁶⁵.

I.10. Introducción a la técnica Dispersión Dinámica de Luz

La técnica llamada Dispersión Dinámica de Luz (Dynamic Light Scattering, DLS también referida a veces como espectroscopía de correlación fotónica o dispersión de luz cuasi-elástica) es una técnica que utiliza la luz dispersada por una solución para medir el tamaño de las partículas que se hallan en ella y su medida se encuentra típicamente en la región por debajo de los micrones.¹⁶⁶

I.10.1. El movimiento Browniano

El equipo de DLS utiliza el movimiento browniano para relacionarlo con el tamaño de las partículas. El movimiento browniano es el movimiento aleatorio de partículas debido a los choques constantes con las moléculas del solvente que las rodea. Normalmente DLS se refiere a la medición de partículas suspendidas en un líquido.¹⁶⁷

Cuanto mayor sea la partícula, más lento será su movimiento browniano. Las partículas más pequeñas son "empujadas" más lejos por las moléculas del disolvente y se mueven con mayor rapidez. Para una correcta medida con un equipo de DLS es necesario

termostatar el sistema porque se requiere el conocimiento de la viscosidad (debido a que la viscosidad de un líquido está relacionada con su temperatura) y la temperatura a su vez tiene que ser estable, de lo contrario las corrientes de convección en la muestra hará que los movimientos no sean aleatorios lo que impediría la interpretación correcta del tamaño.¹⁶⁷

La velocidad del movimiento browniano se define por una propiedad conocida como el coeficiente de difusión traslacional (señalado por lo general por el símbolo D).

I.10.2. El diámetro hidrodinámico

El tamaño de una partícula se calcula a partir del coeficiente de difusión traslacional mediante la ecuación de Stokes-Einstein donde¹⁶⁸:

$$d_H = \frac{K_b T}{3\eta\pi D} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde d_H es el diámetro hidrodinámico, D es el coeficiente de difusión traslacional, K_b es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y η la viscosidad de la solución a dicha temperatura. Obsérvese que el diámetro que se mide utilizando el equipo de DLS es un valor que se refiere a cómo una partícula difunde dentro de un fluido, por lo que se refiere a este diámetro como *diámetro hidrodinámico*. El diámetro que se obtiene por esta técnica es el diámetro de una esfera que tiene el mismo coeficiente de difusión traslacional que la partícula. El coeficiente de difusión traslacional dependerá no sólo del tamaño de la partícula en sí, sino también de cualquier tipo de estructura superficial, así como también de la concentración, del solvente externo y el tipo de iones en el medio. Los cambios conformacionales por lo general afectan la velocidad de difusión y la DLS es una técnica muy sensible para detectarlos.^{169,170}

I.10.3. Las teorías de dispersión de luz. Dispersión de Rayleigh y Mie.

Si las partículas son pequeñas en comparación con la longitud de onda del láser utilizado (típicamente menor que $d = \lambda/10$ o alrededor de 49 nm para un láser de He-Ne de 488 nm), entonces la dispersión de una partícula iluminada por un láser con polarización vertical será esencialmente isotrópica, es decir, igual en todas direcciones debido a la formación de un único dipolo oscilante en la partícula.

La aproximación de Rayleigh establece que $I \propto d^6$ y también que $I \propto 1/\lambda^4$, donde I = intensidad de la luz dispersada, d = diámetro de las partículas y la longitud de onda λ = láser. El término d^6 indica que una partícula de 50 nm dispersará 10^6 (un millón) de veces más luz que una partícula de 5 nm. Por lo tanto existe el peligro de que la luz de las

partículas más grandes "oculten" la luz dispersada por las más pequeñas. A modo de ejemplo resulta difícil de medir con DLS una mezcla de partículas de 10 nm y 1000 nm, debido a que la contribución al total de la luz dispersada por las partículas pequeñas será extremadamente baja. La relación inversa a λ^4 significa que se obtiene una mayor intensidad de dispersión cuando la longitud de onda del láser utilizado disminuye.¹⁷¹

Cuando el tamaño de las partículas es más o menos equivalente a la longitud de onda de la luz utilizada, entonces se observa una función compleja de máximos y mínimos dependiente del ángulo debido a la formación de cuadrupolos y múltipolos en la partícula por interacción con la luz. La teoría de Mie es la única teoría que explica satisfactoriamente los máximos y mínimos en el gráfico de intensidad con respecto del ángulo y da la respuesta correcta sobre todas las longitudes de onda, tamaños y ángulos. La teoría de Mie se utilizó en el software para la conversión de la distribución de intensidad en volumen.¹⁷¹

I.10.4. ¿Cómo funciona DLS?

En la Dispersión Dinámica de la Luz los resultados se obtienen mediante la medición de la velocidad de fluctuación de la intensidad de la luz dispersada detectada mediante un dispositivo óptico adecuado. La energía lumínica que llega al detector será menor cuando las fases de la luz dispersada se suman y son mutuamente destructivas anulándose entre sí (Figura 28 A) y mayor cuando la luz dispersada por las partículas llega con la misma fase e interfieren de manera constructiva (Figura 28 B).¹⁷²

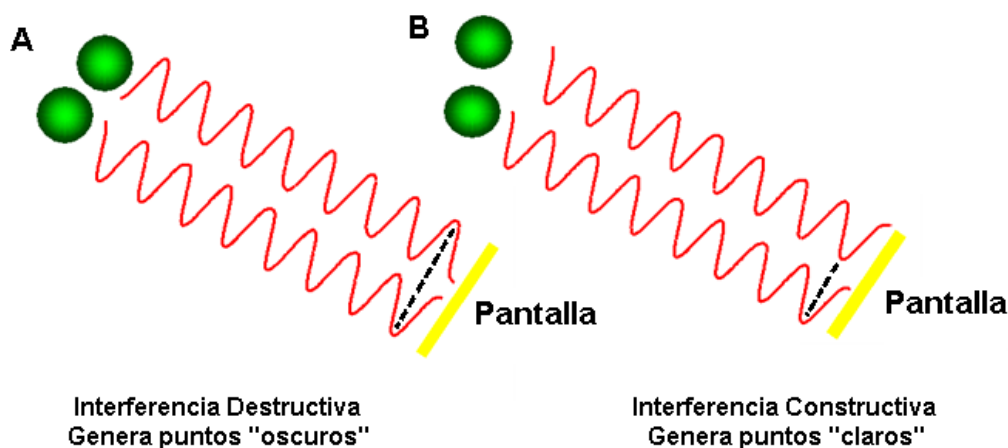


Figura 28. Interferencia destructiva (A) y constructiva (B) de la luz del láser dispersada que atraviesa la solución.

Para un sistema de partículas sometidas al movimiento Browniano, la energía lumínica recibida por el detector estará en constante cambio. Esto se debe a que la adición de fases de las partículas en movimiento se halla en constante evolución y se forman nuevos patrones. La velocidad a la que estas fluctuaciones de intensidad ocurren dependerá del tamaño de las partículas. La Figura 29 ilustra esquemáticamente las fluctuaciones típicas de intensidad que surgen de una dispersión de partículas de gran tamaño y una dispersión de partículas pequeñas. Las partículas pequeñas causan que la intensidad varíe más rápidamente que las grandes.

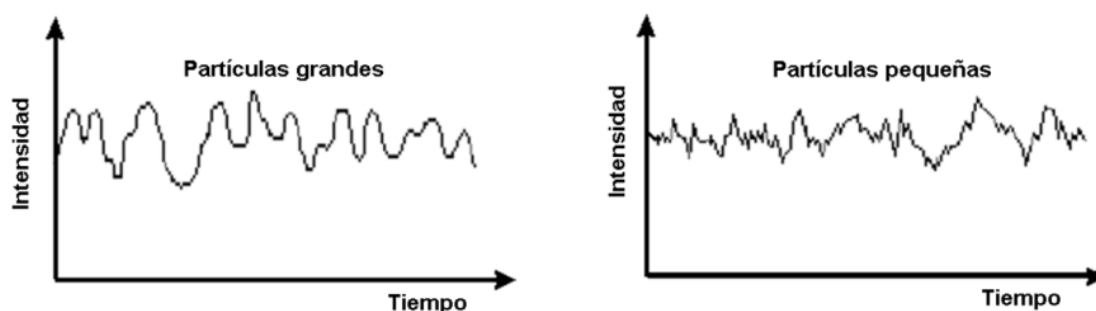


Figura 29. Fluctuación de intensidad provocada por partículas de gran tamaño (izquierda) y de pequeño tamaño (derecha) representada de manera esquemática.

Es posible medir directamente el espectro de frecuencias contenidas en las fluctuaciones de intensidad derivados del movimiento browniano de las partículas, pero es ineficaz para hacerlo. La mejor manera es usar un dispositivo llamado correlacionador digital automático que es básicamente un comparador de señales que está diseñado para medir el grado de similitud entre dos señales, o bien, la similitud de una señal con ella misma en diferentes intervalos de tiempo. Para un tiempo $t=0$, la correlación será máxima y para $t=\infty$ no existirá correlación. (Figura 30). Si la intensidad de señal en el tiempo t se compara con la intensidad a un tiempo t muy pequeño después ($t + \delta t$, donde δt se denomina el tiempo de muestreo y es generalmente muy pequeño, entre nanosegundos y microsegundos), existirá una fuerte correlación entre las intensidades de las dos señales. Si la señal se compara con la señal en el instante $t + 2 \delta t$, todavía habrá una comparación razonable o correlación entre las dos señales, pero no será tan buena como la comparación en t y $t + \delta t$. Por ello se dice que en un proceso aleatorio la correlación se reduce con el tiempo.

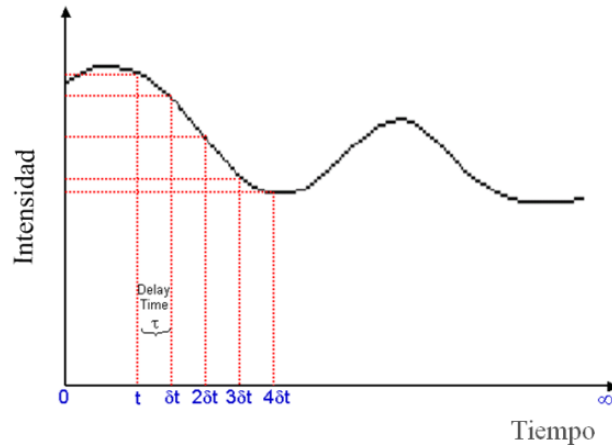


Figura 30. Representación de la variación de intensidad con respecto al tiempo. Se muestra el δt a partir del cual se determinará la correlación de la señal en el tiempo.

Las partículas pequeñas de movimiento rápido presentan una correlación que decae más rápidamente (Figura 31A) y las partículas grandes poseen una señal que cambia lentamente y la correlación persistirá durante un largo tiempo (Figura 31B). La correlación de la señal en función del tiempo se denomina correlograma y otorga información sobre las partículas: cuanto más empinada sea la línea, más monodispersas la muestra.¹⁷³

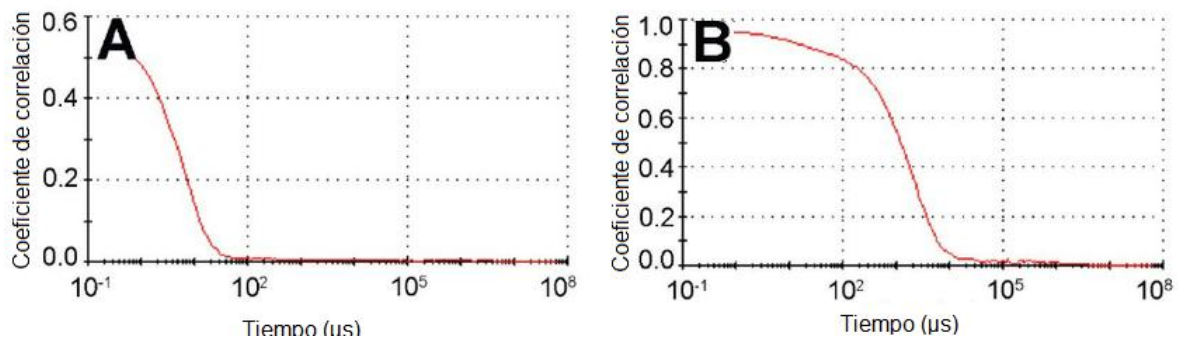


Figura 31. Correlogramas: con (A) partículas pequeñas donde la correlación se extingue más rápido y (B) partículas grandes donde la correlación persiste por más tiempo.

I.10.5. La función de correlación

El correlacionador utilizado en el instrumento permite construir la función de correlación $G(\psi)$ de la intensidad de luz dispersada:

$$G(\psi) = \langle I(t) \cdot I(t + \psi) \rangle \quad \text{Ecuación 11}$$

donde ψ es la diferencia de tiempo (tiempo de la muestra) del correlacionador, $I(t)$ es la intensidad de la luz dispersada en el tiempo t . Para un gran número de partículas monodispersas en movimiento Browniano, la función de correlación (dado el símbolo $[G]$) es una función de decaimiento exponencial del tiempo del correlacionador (ψ):

$$G(\psi) = A [1 + B e^{-2q^2 D \psi}] \quad \text{Ecuación 12}$$

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad \text{Ecuación 13}$$

donde A es la línea de base de la función de correlación (cuadrado medio de la luz dispersada), B es un término empírico relacionado con el instrumental y D es el coeficiente de difusión traslacional. En la Ecuación 13, q representa la magnitud del vector de dispersión donde λ es la longitud de onda de láser en el vacío, n es el índice de refracción y θ el ángulo de observación de la luz dispersada. Esto determina que la velocidad de decaimiento es menor (tiempo de correlación es más largo) para ángulos de dispersión pequeños que en ángulos grandes. Para determinar D entonces es necesario calcular la constante de decaimiento exponencial

$$D = \frac{1}{2q^2 \psi} \quad \text{Ecuación 14}$$

Finalmente el diámetro hidrodinámico d_H de las partículas en solución puede ser calculado utilizando el valor de D hallado resolviendo la ecuación de Stokes-Einstein (Ecuación 10) suponiendo que las partículas que dispersan la luz son esféricas.

I.10.6. Obtención de la información del tamaño a partir de la función de correlación

El tamaño se obtiene a partir de la función de correlación mediante el uso de diferentes algoritmos.¹⁷⁴ Hay dos enfoques que se pueden aplicar:

1) Realizar un ajuste utilizando una única exponencial simple a la función de correlación para obtener el tamaño medio (z, diámetro medio) y una estimación del ancho de la distribución (índice de polidispersidad). Esto se denomina análisis de cumulantes.¹⁷⁵

2) Ajustar múltiples exponenciales a la función de correlación para obtener la distribución de tamaños de partículas utilizando por ejemplo, Cuadrados Mínimos No Negativos (Non-Negative Least Squares, NNLS) o el Método Regularización Restringido (Constrained Regularization Method, CONTIN).¹⁷⁶

La distribución de tamaños obtenida es una representación gráfica de la intensidad relativa de la luz dispersada por las partículas de varias clases de tamaño y por tanto se conoce como una distribución de intensidad de tamaños. Cuando la distribución por intensidad presenta una cola considerable o más de un pico entonces conviene realizar la conversión a una distribución de volumen utilizando la teoría de Mie junto con el índice de

refracción de la muestra. Esto dará entonces una visión más realista de la importancia de la cola o la presencia del segundo pico.

Una forma muy sencilla de describir la diferencia entre la distribución por intensidad, volumen y número es considerar 2 poblaciones de partículas esféricas de 5 nm de diámetro y 50 nm presentes en igual número. Una *distribución por número* de estas poblaciones de partículas representadas en un gráfico consta de 2 picos (colocada en 5 y 50 nm) en una relación 1 a 1. Si esta distribución se convirtiera en una *distribución por volumen*, entonces la relación de los 2 picos cambiaría a 1:1000 (ya que el volumen de una esfera es igual $\frac{4}{3}\pi\left(\frac{d}{2}\right)^3$). Si esta distribución se convierte ahora en una *distribución por intensidad*, la relación sería de 1:1000000 entre los 2 picos (porque la intensidad de dispersión es proporcional a d^6 según la aproximación Rayleigh). Recuerdese que en DLS, la distribución a partir de una medición se basa en la intensidad. En la Figura 32 se muestran a modo de ejemplo los gráficos que se obtendrían para cada una de las distribuciones.

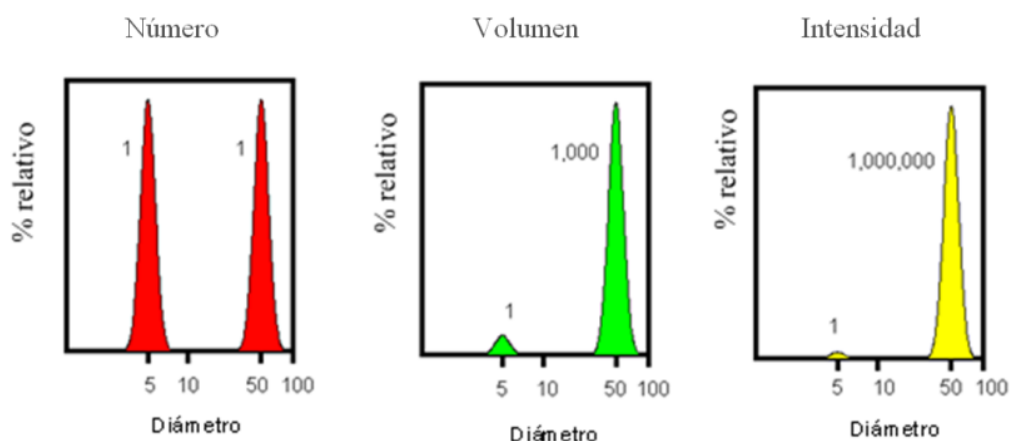


Figura 32. Distintos gráficos de distribución según número (izquierdo) volumen (medio) intensidad (derecha).

I.11. Introducción a las nanopartículas

La nanotecnología es un área de la ciencia en crecimiento debido a las múltiples aplicaciones que posee en la miniaturización de la tecnología,¹⁷⁷ tendencia creciente desde hace más de 30 años que hoy en día permite adelantos en el ámbito cotidiano. Es sabido que las propiedades de los materiales cambian abruptamente al pasar de la escala macroscópica al nivel nanoscópico, hasta llegar al nivel atómico. Las propiedades electrónicas,¹⁷⁸ ópticas,¹⁷⁹ magnéticas,¹⁸⁰ etc. están íntimamente relacionadas con la proporción superficie/volumen lo que produce que los materiales exhiban

comportamientos totalmente inesperados al pasar por la “zona” de transición entre el material macroscópico y los átomos. Estas propiedades de los materiales son de importancia en muchas áreas como la biotecnología, la electrónica, la catálisis y la medicina.^{177,181-183}

I.11.1. Tamaño y clasificación de nanopartículas metálicas

En el ámbito de los metales, existen grandes diferencias en las propiedades de estos sistemas al cambiar el tamaño desde los cientos de nanómetros hasta el nanómetro haciendo necesaria una nueva división en función del tamaño:

-Las nanopartículas, que están compuestas por más de 100-200 átomos, comprenden tamaños desde 2 nm hasta 100 nm aproximadamente en alguna de las direcciones del espacio (la nanopartícula puede ser nanoscópica en una dirección y masiva en las otras dos dimensiones). Estas partículas presentan un núcleo de metal masivo con estructura cristalina ordenada y una capa externa de átomos desordenados, cuyas propiedades dependen fundamentalmente de la relación superficie/volumen de la nanopartícula (Figura 33 a).¹⁸⁴

-Los clústeres atómicos, que están compuestos por menos de 100-200 átomos, es decir, menos de ≈ 2 nm, consisten en una agrupación de átomos con una orientación definida en el espacio y muy pocas estructuras geométricas estables. Su estructura electrónica es similar a los orbitales moleculares, caracterizándose por su tamaño comparable a la longitud de onda de Fermi de un electrón. En general, los clústeres se pueden dividir en dos grupos principales, clústeres grandes (≈ 10 -20 hasta 100-200 átomos) y clústeres pequeños (≈ 2 a 10-20 átomos) cuyos átomos son completamente superficiales (Figura 33 b y c). Es justamente este tamaño reducido lo que permite la aparición de efectos cuánticos, convirtiéndolos en un punto intermedio entre átomos y nanopartículas con grandes aplicaciones en diferentes campos.¹⁸⁵⁻¹⁸⁷

I.11.2. Propiedades optoelectrónicas de nanopartículas metálicas

Las nanopartículas plasmónicas son partículas cuya densidad electrónica puede acoplarse (interactuar) con radiación electromagnética de longitudes de onda que son mucho más grande que la partícula debido a la naturaleza de la interfaz (entorno dieléctrico-metal) entre el medio y las partículas. Este comportamiento es contrario al presentado en un metal puro donde hay un límite máximo en la longitud de onda que puede

efectivamente ser acoplada basado en el tamaño del material.¹⁸⁸ Lo que diferencia a estas partículas respecto de los plasmones superficiales normales es que las nanopartículas plasmónicas también presentan propiedades de dispersión, absorción y acoplamiento en función de la geometría y posiciones relativas de las partículas entre sí.¹⁸⁹

Los plasmones son las oscilaciones de los electrones libres consecuencia de la formación de un dipolo en el material debido a las ondas electromagnéticas. Los electrones entonces comienzan un movimiento dentro del material para recuperar su estado inicial. Sin embargo, las ondas de luz oscilantes llevan a cabo un cambio constante en el dipolo lo que obliga a los electrones a oscilar a la misma frecuencia como la luz. Este acoplamiento se produce sólo cuando la frecuencia de la luz es igual o menor que la frecuencia del plasma (nube de electrones del metal). El máximo del acoplamiento se produce justo en la frecuencia del plasma y por lo tanto se denomina frecuencia de resonancia. Esto genera un espectro de absorción dependiente de la frecuencia de oscilación electrónica dentro de la nanopartícula sin que esto signifique promoción electrónica a niveles energéticos superiores.¹⁹⁰

Las nanopartículas pueden formar grupos (*nanoparticle clústeres*) para formar moléculas plasmónicas e interactuar entre sí para formar estados de racimo (*cluster states*).¹⁹¹ La simetría de las nanopartículas y la distribución de los electrones dentro de ellas pueden afectar el carácter de enlace o antienlazante en la unión entre las nanopartículas de manera similar a los orbitales moleculares. También, un cambio de la geometría de las nanopartículas puede utilizarse para manipular la actividad óptica y las propiedades del sistema manipulando la luz en la nanoescala.¹⁹¹

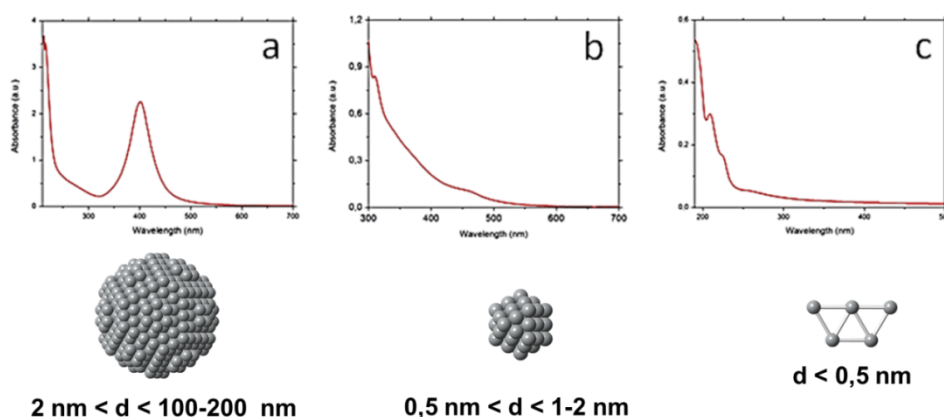


Figura 33. Representación de las propiedades ópticas de diferentes nanocompuestos: Nanopartículas (izquierda), cluster mediano (centro) y cluster pequeño (derecha). Adaptado de referencia 192.

Como se puede observar en la Figura 33, las propiedades optoelectrónicas de las nanopartículas cambian en función del tamaño. A medida que se hacen más pequeñas la longitud de onda característica del plasmón superficial se hace más pequeña y la separación entre la banda de conducción y de valencia se hace mayor que la energía térmica del sistema (kT), convirtiendo las nanopartículas/clústeres en semiconductores con la capacidad de emisión de fluorescencia, lo cual se explica en la Figura 34.

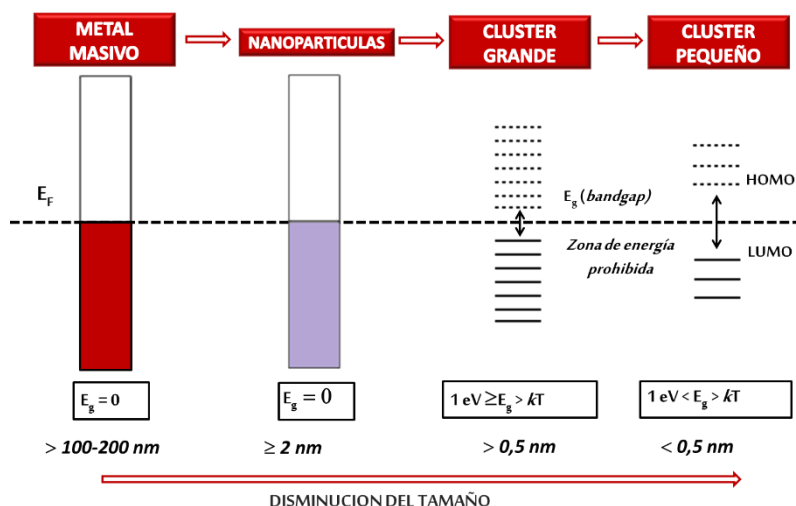


Figura 34. Representación de las propiedades optoelectrónicas al reducir el tamaño de nanopartículas.

En un material metálico dado, cada átomo contribuye con sus orbitales atómicos a un orbital común, cuya densidad de orbitales (de enlace y antienlace) se incrementa ligeramente a medida que se van añadiendo más átomos a la estructura generando una distribución casi continua de orbitales. Esto se denomina densidad de estados o DOS (por sus siglas en inglés Density of States).¹⁹³ Por lo tanto, para el material metálico masivo, la DOS será continuo donde los electrones pueden moverse libremente debido a la energía térmica. Sin embargo al reducir drásticamente el número de átomos en una partícula, esta banda continua nuevamente revela sus niveles discretos de energía (Figura 34).¹⁹⁴ Se alcanza un umbral importante cuando la diferencia energética (band gap, E_g) entre el mayor estado ocupado (HOMO) y el menor desocupado (LUMO) es similar a la energía térmica,¹⁹⁵ haciendo efectivamente que la conducción eléctrica del material dependa de la temperatura. En este sentido, una nanopartícula de menor tamaño posee un band gap lo suficientemente grande equivalente a un HOMO-LUMO molecular, permitiendo la absorción de fotones de una longitud de onda característica y decayendo a su estado fundamental a través de mecanismo radiativos (fluorescencia) y no radiativos (calor).

I.11.3. Síntesis de nanopartículas metálicas

Uno de los objetivos centrales de la nanociencia es el control preciso de los sistemas de síntesis de nanoestructuras para la fabricación de materiales avanzados, nanodispositivos de alto rendimiento y miniaturización de dispositivos electrónicos y su posterior aplicación en catálisis electrónica, fotónica, magnetismo, así como sensores químico y biológico.¹⁹⁶⁻¹⁹⁹ Las nanopartículas presentan propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y catalíticas sumamente importantes e irremplazables en este ámbito siendo ladrillos fundamentales para la fabricación de materiales. Estas propiedades se vuelven más importantes cuando pueden ser moduladas a través del tamaño y forma de la nanopartícula sin alterar las propiedades químicas del material, únicamente manipulando las condiciones de síntesis de las mismas.²⁰⁰ Hasta ahora se han realizado avances significativos utilizando estrategias de química “húmeda” para sintetizar nanopartículas de alta calidad de una gran variedad de materiales inorgánicos, los cuales incluyen oro, platino, óxido de hierro, y semiconductores.^{177,179-181}

Los métodos de síntesis de nanopartículas suelen agruparse en dos categorías, una de “*Arriba hacia Abajo*” y otra de “*Abajo hacia Arriba*”.^{201,202} La primera consiste en la división de sólidos masivos (Bulk) en porciones más pequeñas a través de molienda, desgaste, ablación laser y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de componentes volatilizados. Estos métodos permiten la fabricación de cantidades apreciable de material, sin embargo el tamaño final y uniformidad del material resultan extraordinariamente difíciles de controlar. La segunda aproximación (Abajo hacia Arriba), consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Este último enfoque es mucho más popular en el campo de la síntesis de nanopartículas debido al control preciso en la morfología y uniformidad del producto. Dentro de los métodos de Abajo hacia Arriba empleados para la síntesis de nanopartículas, la utilización de micelas inversas como nanomolde es uno de los que permiten un mayor control del tamaño de las partículas obtenidas.²⁰³⁻²⁰⁶

La síntesis de nanopartículas en medio de micelas inversas consiste en formar dos sistemas micelares (llamados arbitrariamente A y B) con la misma fase orgánica, concentración molar de surfactante y W_0 , donde la laguna acuosa del sistema A estará formada por una solución de ácido que contiene el metal disuelto en agua y en el sistema B estará formada por una solución de agente reductor disuelto en agua. La combinación de

ambos sistemas micelares (A+B) da lugar a la reacción entre el agente reductor y la sal del metal durante la interacción micelar (Figura 35), produciendo átomos metálicos que se unirán entre sí formando los primeros puntos de nucleación, creciendo espontáneamente siempre limitados por la interfaz micelar.^{207,208}

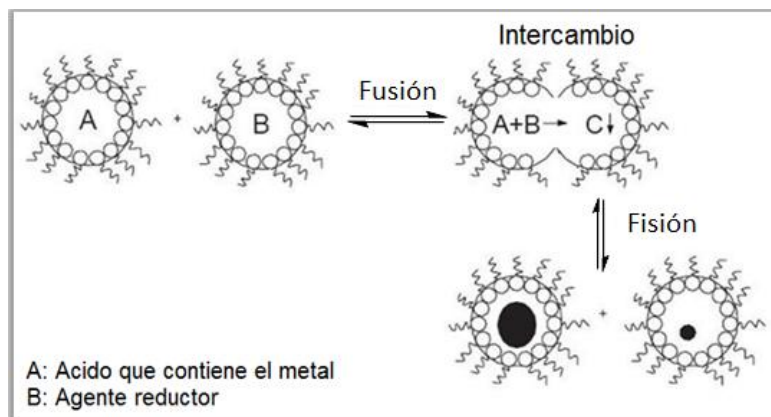


Figura 35. Representación gráfica de la síntesis de nanopartículas por del método de micelas inversas.

I.11.4. Síntesis de nanopartículas en presencia de Gemini

En la actualidad hay escasos trabajos de síntesis de nanopartículas metálicas realizadas en presencia de surfactantes Gemini. En su mayoría las síntesis realizadas han sido en medio acuoso tanto para oro²⁰⁹⁻²¹¹ como para plata²¹² no habiendo información disponible sobre la formación en medio de micelas inversas. Las síntesis tienen como característica común una baja polidispersidad y un pequeño tamaño de las partículas generadas, pudiendo afectarse estos parámetros a partir de las propiedades geométricas del surfactante²¹¹ (largo de las colas, longitud del espaciador, etc.).

I.12. Reología superficial

Los surfactantes Gemini han atraído la atención de la comunidad científica debido a sus cualidades superiores en medio acuoso en cuanto a disminución de la tensión superficial, menor CMC, menor temperatura de Kraft (temperatura a la cual el surfactante precipita no formando micelas) y sus notables propiedades espumantes y dispersantes.^{213,214} Muchos estudios se han enfocado en la geometría de micelización de estos surfactantes a través de técnicas variadas como Crio TEM,²¹⁵ dispersión de neutrones a ángulo bajo²¹⁶ y dispersión de luz.²¹⁷ Un punto destacable es que estos surfactantes son capaces de formar micelas del tipo gusano sin el agregado de sales o cosurfactantes produciendo un aumento en la viscosidad de la solución de surfactantes Gemini.⁶² Las propiedades interfaciales aire-agua han demostrado que ciertos surfactantes Gemini

presentan un empaquetamiento superficial bastante peculiar siendo algunos de ellos capaces de "recostarse" en su totalidad sobre el agua para ocupar la máxima área posible afectando la densidad de la monocapa.²¹⁸ Esta densidad puede ser fuertemente manipulada cuando se utiliza surfactantes Gemini sensibles al medio (pH, fuerza iónica, etc.).²¹⁹

La reología superficial tiene gran importancia en la actualidad pues juega un papel central en muchas aplicaciones como el control de la estabilidad de espumas²²⁰ y emulsiones,²²¹ el flujo en medios porosos,²²² etc. Al disolverse un surfactante en agua, este migra por fuerzas hidrofóbicas hacia la interfaz agua-aire modificando la tensión superficial del agua. De esta manera la interfaz se vuelve más compleja ya que ahora existe una distribución de surfactante diferente entre el seno de la solución y la interface que se conoce como exceso superficial,²²³ el cual está gobernado por el potencial químico del surfactante en solución. Cuando una perturbación mecánica ocurre en esta interfaz (como ser una compresión) las moléculas de surfactantes poseen dos vías para relajar este aumento en la concentración superficial:²²⁴

- a) Pueden migrar al seno de la solución mediante un proceso de difusión.
- b) Pueden acercarse entre sí, donde la repulsión entre las cabezas cargadas del surfactante actúa como un resorte entre las moléculas de surfactante pudiendo almacenar esta energía mecánica de manera elástica.

Para saber si el proceso de transferencia de materia en la interfaz agua-aire es puramente difusional o existen barreras cinéticas²²⁵ se pueden realizar experimentos de compresión de barreras. Estos experimentos se realizan mediante una súbita disminución del área de la región interfacial agua-aire lo que produce que las moléculas de surfactante en la interfaz se hallen más cerca unas de otras. Este aumento en el exceso superficial produce un aumento de la presión superficial entre las barreras (presión ejercida por las moléculas en la interfaz sobre la sonda, similar a un gas siendo comprimido por un pistón). Cuando la compresión es más rápida que el proceso de difusión entonces se produce un aumento considerable de la concentración superficial de surfactante y debido al incremento en el potencial químico el surfactante trata de escapar hacia el seno de la solución. Luego de la compresión la presión superficial retorna a su valor original siguiendo una curva determinada por todos los procesos que afecten esta relajación.²²⁶ A modo de ejemplo se muestra un ciclo de compresión y relajación completo en la Figura 36.

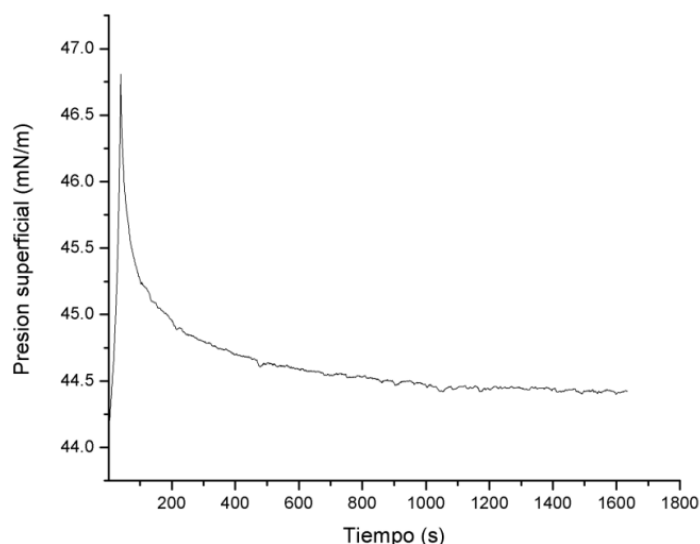


Figura 36. Ciclo de compresión y relajación completo para el surfactante G12-2-12 en agua. La sección inicial de rápido crecimiento corresponde a la compresión súbita uniaxial del área interfacial por las barreras incrementando la presión superficial y la posterior relajación depende de los mecanismos de relajación.

Si los procesos de relajación son lo suficientemente lentos es posible obtener información sobre la reología superficial del sistema, es decir, el comportamiento mecánico de la interfaz frente a una perturbación. En particular resulta sumamente interesante obtener los valores del módulo elástico (capacidad del sistema de almacenar energía de manera elástica, acercando las moléculas de surfactante unas con otras) y el módulo de viscosidad (eliminación de energía mediante procesos que liberan calor, como ser la difusión desde la interface agua-aire al seno de la solución).²²⁷

Por su parte la reología superficial también caracteriza la resistencia de una superficie a diferentes perturbaciones como ser esfuerzos de curvatura, compresión y corte (cizalla o *shear* en inglés).²⁷ Las deformaciones de corte y de compresión pueden ser aplicadas a monocapas superficiales en interfaces macroscópicas. En el caso de monocapas superficiales solubles (como son los surfactantes) la elasticidad de corte es usualmente cero, debido a que la monocapa se comporta como un fluido y la viscosidad de corte es muy pequeña siendo la viscoelasticidad de compresión la que domina en el comportamiento dinámico de la superficie. Para poder medir la viscosidad de corte en superficies poco fluidas la disposición de la placa de medición respecto de la perturbación resulta fundamental.²²⁸ La disposición perpendicular permite obtener la viscosidad de corte mientras la paralela la componente de compresión.

El análisis del comportamiento de los sistemas se basa en la teoría del comportamiento viscoelástico lineal, la cual es sumamente extensa. En el apéndice se

realiza una descripción sintética de las herramientas matemáticas y la teoría de la viscoelasticidad necesaria para comprender el análisis de los resultados.

Capítulo II: Materiales y métodos

II.1. Síntesis y caracterización del surfactante G12-2-12

El surfactante Bromuro de etilendiil- α,ω -Bis (dimetil dodecil amonio), también llamado G12-2-12, no se halla disponible comercialmente por lo que se procedió a su síntesis siguiendo una modificación del método propuesto por R. Zana.⁵⁶ Este método se basa en la reacción entre una diamina tetrametilada y un bromuro de alquilo en medio alcohólico (Figura 37).

En un balón de 500 mL fueron colocados 100 mL de etanol absoluto, 14,6 mL (97,3 mmoles) de N, N, N', N' tetrametil etilendiamina y 35 mL (145 mmoles) de bromuro de dodecilo (50% exceso respecto de la diamina). Se calentó la solución hasta alcanzar los 76°C y se mantuvo en reflujo por 2 días.

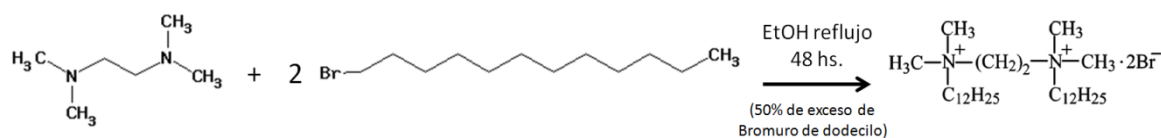


Figura 37. Esquema de la reacción de síntesis del G12-2-12.

La purificación fue iniciada eliminando el solvente de reacción utilizando un evaporador rotatorio unido a bomba de vacío de agua y luego unido a una bomba de vacío de aceite, obteniéndose un sólido beige. A este producto se le agregó etanol absoluto, calentando a 40 °C, sonicando la solución para favorecer la disolución del sólido y luego le fueron agregados distintos volúmenes de acetato de etilo (siempre en relación 1:4 etanol-acetato de etilo), calentándose a 40 °C y sonicando, lo que produjo la precipitación del surfactante, obteniéndose un sólido blanquecino y quedando un sobrenadante coloreado. La mezcla se enfrió en heladera a 4 °C y fue filtrada en atmósfera inerte. Este proceso se repitió 4 veces hasta obtener un sólido completamente blanco. Su almacenamiento fue realizado a presión reducida sobre sílica gel, evitando así el contacto con la humedad ambiente hasta el momento de su utilización.

La caracterización del compuesto G12-2-12 fue realizada mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN utilizándose para este fin un equipo Bruker de 300 MHz. El surfactante se disolvió en cloroformo deuterado, solvente en el cual no forma micelas. Los resultados fueron comparados luego con la bibliografía existente.²²⁹ En la Figura 38 se presenta la estructura del surfactante G12-2-12 para favorecer la lectura de los espectros mostrados en las Figuras 39 y 40 con la estructura del surfactante G12-2-12

Figura 38. Estructura del G12-2-12 con sus carbonos numerados para asignación de las señales espectroscópica de RMN.

^1H -RMN (ppm) (Figura 39): A: 4.701 (s, 4H), C: 3.658 (m, 4H), B: 3.469 (s, 12H), D: 1.772 (m, 4H), E-M: 1.4-1.1 (m, 36H), N: 0.826 (t, 6H).

^{13}C -RMN (ppm) (Figura 40): C: 66.01, A: 56.83, B: 51.18, L-E: 31.85-26.28, D: 23.05, M: 22.61, N: 14.03.

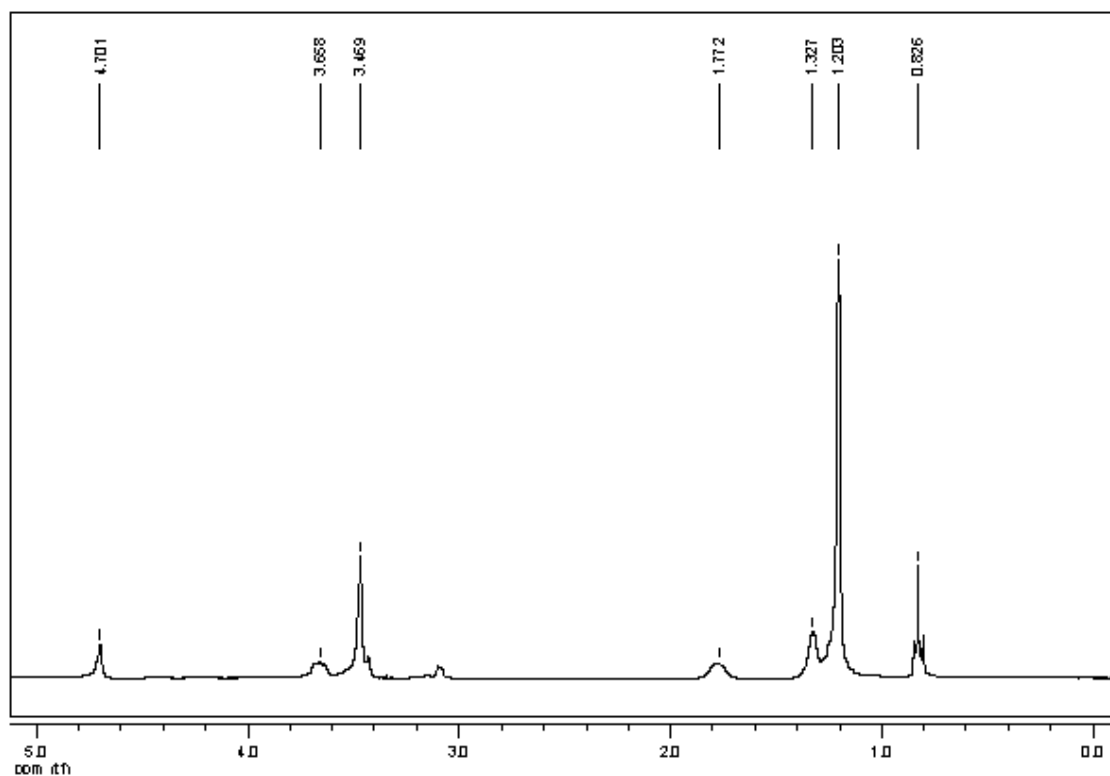


Figura 39. ^1H -RMN del compuesto G12-2-12 realizado en cloroformo deuterado.

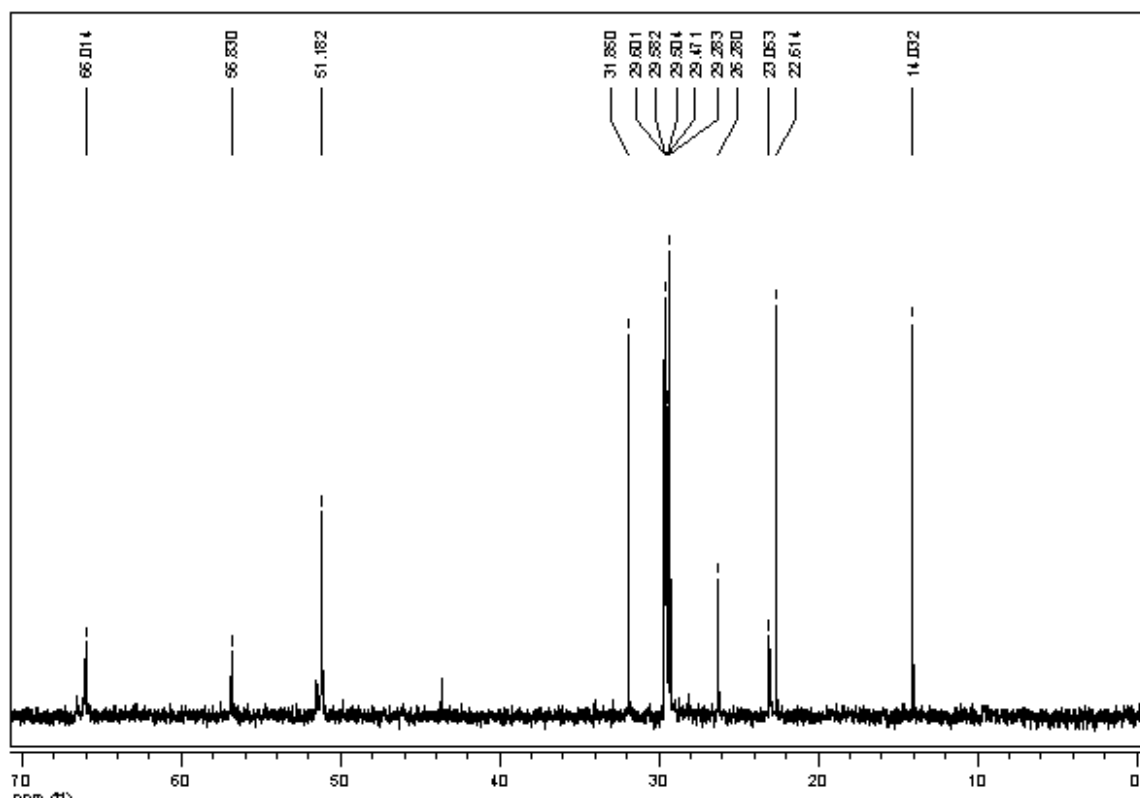


Figura 40. ^{13}C -RMN del compuesto G12-2-12 realizado en cloroformo deuterado.

II.2. Síntesis y caracterización del surfactante Gemini 6(2)-2-6(2) ramificado

Debido a que el surfactante ramificado bromuro de etilendiil- α,ω -bis(dimetil 2-etilhexil amonio), que llamaremos G6(2)-2-6(2) no se halla disponible comercialmente se procedió a su síntesis siguiendo una modificación del método propuesto por R. Zana⁵⁶. Este método se basa en la reacción entre una diamina tetrametilada y un bromuro de alquilo en medio alcohólico.

En un balón de 100 mL fueron colocados 30 mL de etanol absoluto, 3,8 mL (25.6 mmoles) de N, N, N', N' tetrametil etilendiamina y 10 mL (55.0 mmoles) de bromuro de 2 etil hexilo (20% exceso respecto de la diamina). Se calentó la solución hasta alcanzar los 76 °C y se mantuvo en reflujo por 2 días.

La purificación fue iniciada eliminando el solvente de reacción utilizando un evaporador rotatorio unido a bomba de vacío de agua y luego unido a una bomba de vacío de aceite, obteniéndose un líquido color caramelo altamente viscoso. A este producto se le agregó una pequeña cantidad de acetonitrilo seco, calentando a 40 °C, sonicando la solución para favorecer la disolución del sólido y luego se enfrió a temperaturas menores a 0 °C en baño de agua y sal lo que produjo la precipitación del surfactante, obteniéndose un sólido blanquecino y quedando un sobrenadante coloreado. La mezcla fue filtrada en

atmosfera inerte a temperatura de 0 °C. Este proceso se repitió 4 veces hasta obtener un sólido completamente blanco sumamente higroscópico. Su almacenamiento fue realizado a presión reducida sobre sílica gel, evitando así el contacto con la humedad ambiente hasta el momento de su utilización.

La caracterización del Gemini G6(2)-2-6(2) ramificado fue realizada mediante ^1H -RMN y ^{13}C -RMN utilizándose cloroformo deuterado como solvente. Las medidas se realizaron en un equipo Bruker de 300 MHz. Los espectros correspondientes se muestran en las Figuras 41, 42 y 43.

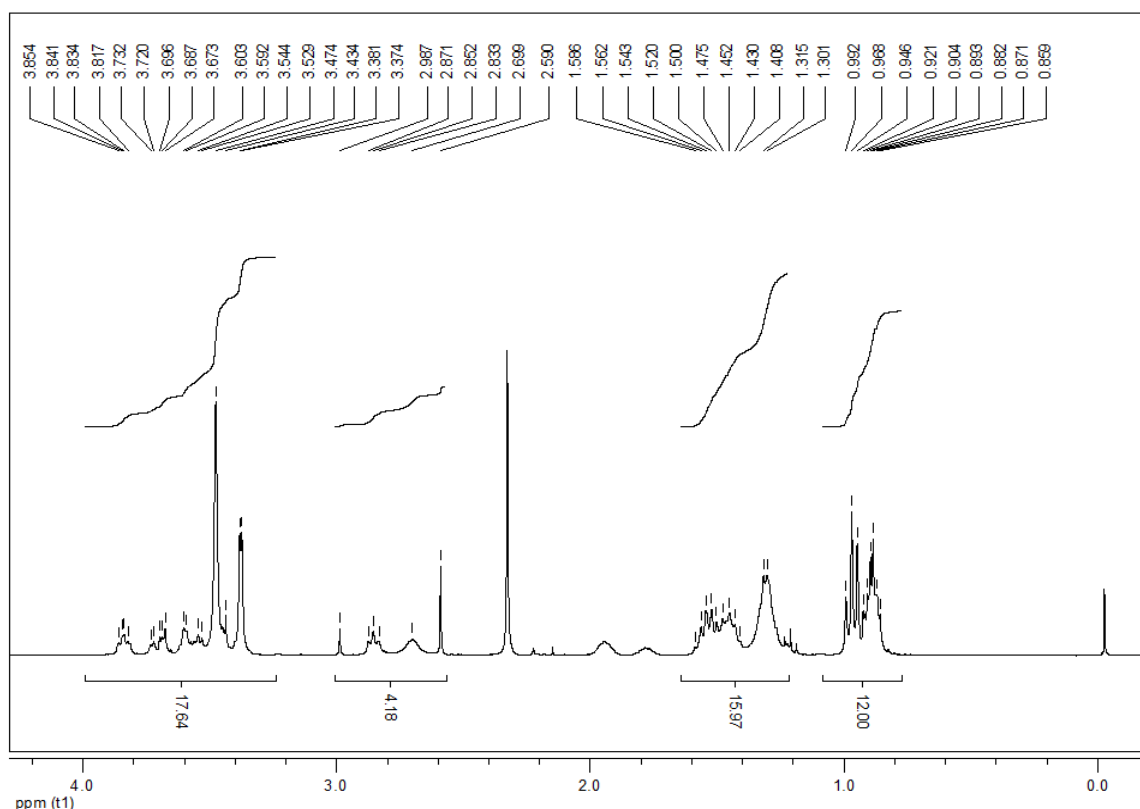


Figura 41. ^1H -RMN del compuesto G6(2)-2-6(2) realizado en cloroformo deuterado.

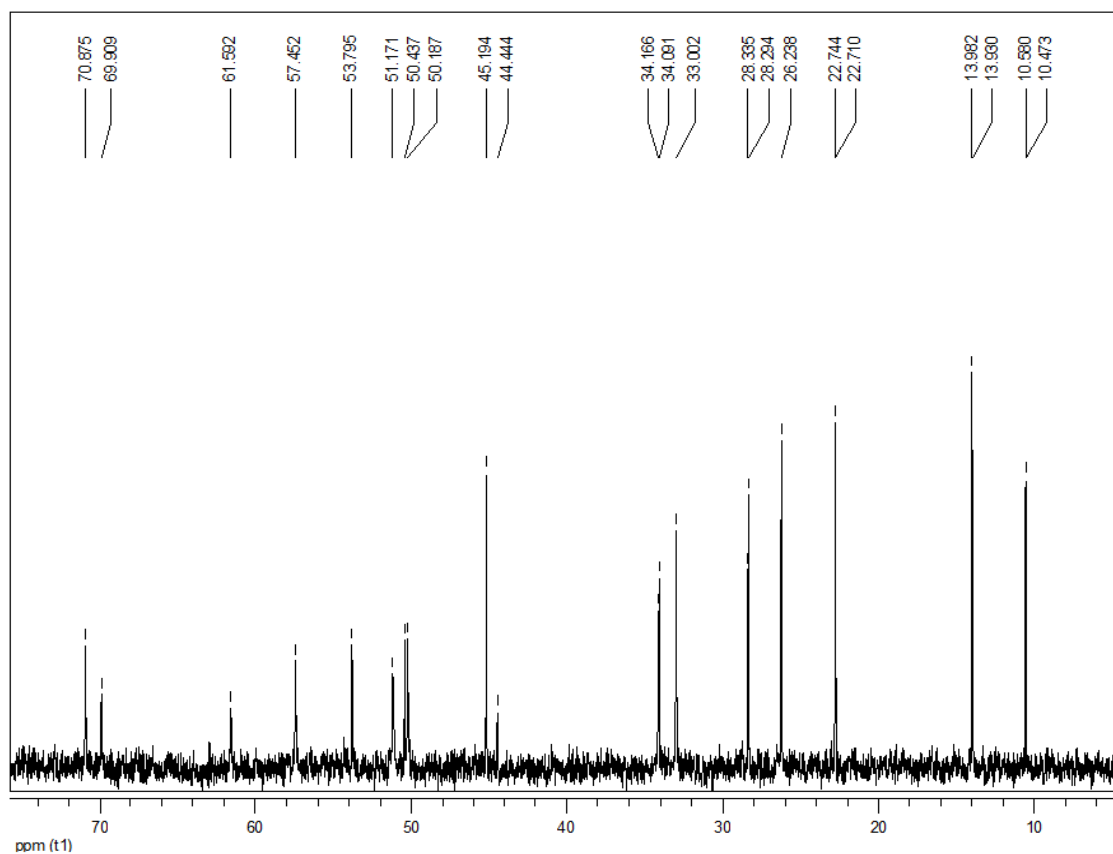


Figura 42. ^{13}C -RMN del compuesto G6(2)-2-6(2) realizado en cloroformo deuterado.

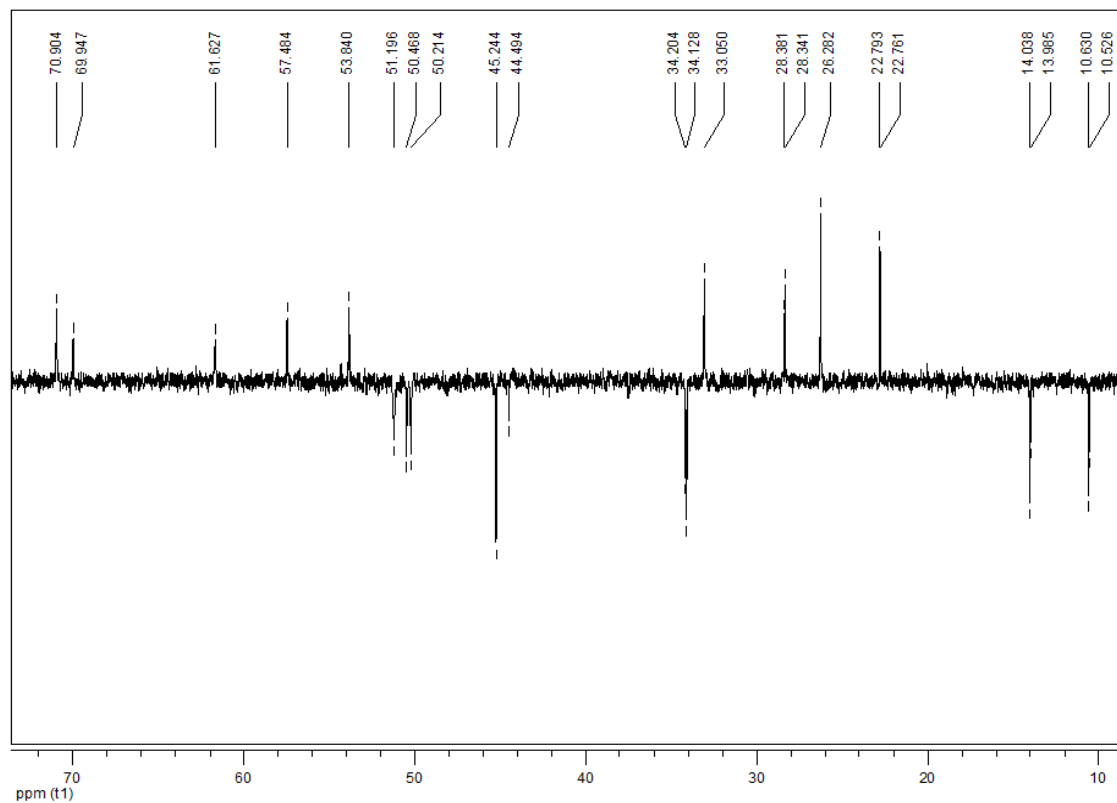


Figura 43. ^{13}C -RMN DEPT del compuesto G6(2)-2-6(2) realizado en cloroformo deuterado.

II.3. Secado de Surfactantes

Los surfactantes bromuro de dodecil trimetil amonio (DTAB), Aerosol OT (AOT) y bencil dimetil hexadecil amonio (BHDC) se secaron a presión reducida hasta peso constante. El espectro UV-Vis de QB en la presencia de micelas inversas de los surfactantes mostró que los surfactantes están libres de impurezas ácidas, las que habrían reducido en gran medida la intensidad de la banda solvatocrómica B₁ del QB ubicada en los 500nm.²³⁰

II.4. Síntesis de QB

La molécula de Betaína 1-metil-8-oxiquinolinio (QB) fue sintetizada a través de una modificación²³¹ del procedimiento descrito por Saxena y colaboradores²³² (Figura 44) como se detalla a continuación: 10 mL de una solución 0,529 M de 8-hidroxiquinolina (Sigma) en acetona (Cicarelli) fue colocada a reflujo con 1,5 mL yoduro de metilo (Fluka) durante unas 10 horas. Luego de dejar la mezcla de reacción en reposo durante un día, se observó la aparición de cristales color blanco: el yoduro de 1-metil-8-hidroxiquinolina. Los cristales se filtraron en atmosfera inerte y una vez filtrados se los recrystalizó dos veces con una mezcla de etanol absoluto-acetona (1:2 v/v).

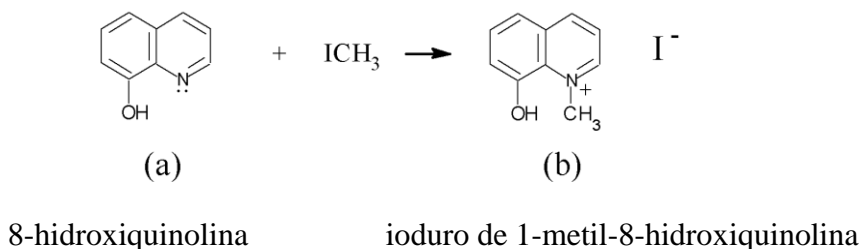


Figura 44. Esquema de la reacción de síntesis de yoduro de 1-metil-8-hidroxiquinolina.

El compuesto -b- así purificado, se disolvió en una solución acuosa 2 N de K₂CO₃. Dicho compuesto es más ácido que el H₂CO₃ debido a que el grupo N⁺-CH₃ es atractor de electrones, mientras que el compuesto -a- es menos ácido que el H₂CO₃. Luego de la reacción (Figura 45) la Betaína fue extraída del medio acuoso con 17 extracciones de 10 mL cada una utilizando cloroformo (Sintorgan). La solución en cloroformo (violeta) fue secada con K₂CO₃ (Merck) anhidro y luego el solvente fue eliminado en evaporador rotatorio a presión reducida. Las trazas de solvente fueron eliminadas del compuesto utilizando vacío continuo por 3 días.

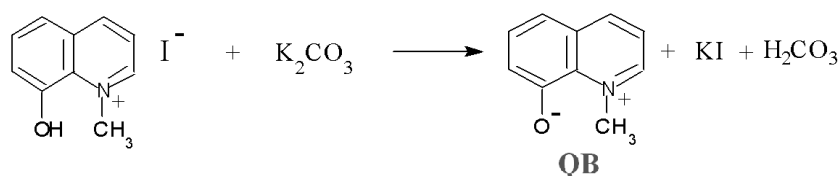


Figura 45. Esquema de la reacción de síntesis de QB.

El producto fue recrystalizado en acetato de etilo (Cicarelli) y luego secado utilizando vacío donde los cristales de la betaína solida anhidra se obtuvieron en forma de agujas violetas. El sólido húmedo es de color rojizo.

II.5. Preparación de las soluciones

Todas las soluciones se prepararon mediante pesada y dilución en material volumétrico adecuado. Con el fin de obtener soluciones ópticamente transparentes, las mismas fueron agitadas en un baño de sonicación, dejando al sistema reposar por media hora para permitir alcanzar el equilibrio. Los solventes orgánicos utilizados (agua, heptano, benceno y clorobenceno) se obtuvieron de Merck y de Sigma Aldrich. Los mismos eran de grado HPLC, y no se les realizaron purificaciones adicionales.

II.5.1. Soluciones para determinar la concentración de n-alcohol necesaria para la micelización

Las soluciones utilizadas para estudiar la cantidad de cosurfactante adecuada para la solubilización de los surfactantes se realizaron colocando una cantidad conocida de surfactante en un matraz aforado de 2 mL y se enrazó con benceno. A esta solución se le agregó el cosurfactante en cantidades crecientes, sonicando la solución y dejándola reposar a temperatura ambiente para determinar su estabilidad. Esto fue repetido hasta encontrar una solución ópticamente clara. Se asumió la aditividad en los volúmenes para calcular la concentración de surfactante y cosurfactante. Este procedimiento se realizó a 25 °C para cada concentración de surfactante G12-2-12, permitiendo que el sistema alcance el equilibrio mediante sonicación de la solución y posterior termostatización luego de cada agregado de alcohol.

II.5.2. Soluciones para determinar W_{\min} y W_{\max}

Las soluciones que se utilizaron para estudiar la capacidad de aceptar agua de las micelas inversas se prepararon respetando las proporciones encontradas para cada cosurfactante. Las soluciones utilizadas para estudiar el W_{\min} y W_{\max} de la solución se

realizaron preparando una solución de surfactante/n-alcohol/benceno a la cual se le agregó agua HPLC en cantidades crecientes, sonicando la solución y dejándola reposar a temperatura ambiente para determinar su estabilidad. Esto fue repetido hasta encontrar una solución ópticamente clara. Se continuó agregando agua hasta que el sistema perdió su estabilidad. Se asumió la aditividad en los volúmenes para calcular la concentración de surfactante, cosurfactante y el parámetro W. Este procedimiento se realizó a 25 °C para cada concentración de surfactante G12-2-12, permitiendo que el sistema alcance el equilibrio mediante sonicación de la solución y posterior termostatación luego de cada agregado de agua.

II.5.3. Soluciones con molécula prueba

La solución stock de Betaína QB se preparó en un solvente fácilmente removible (metanol o acetonitrilo) mediante pesada, llevando a volumen en matraces aforados de 2 mL de trazabilidad certificada.

Las soluciones para realizar las experiencias en medio homogéneo de n-alcohol/benceno variando la fracción molar de n-alcohol se prepararon individualmente. En cada matraz se colocó el volumen adecuado de solución stock de Betaína QB para llegar a una concentración $1,5 \times 10^{-4}$ M en 2 mL y se evaporó el solvente mediante el paso de una corriente de N₂ seco. Luego se agregó el volumen correspondiente de benceno y n-alcohol para alcanzar la fracción molar deseada, homogeneizando la mezcla por agitación en un baño de sonicación. Un pequeño volumen de la solución se llevó a una celda de paso óptico de 1 cm donde se midió su espectro de absorción. Para las soluciones por debajo de la fracción molar de 0,1 de n-alcohol se preparó una solución de Betania QB en benceno de $1,5 \times 10^{-4}$ M y de esta solución se tomaron 2 mL con pipeta de doble aforo y se colocaron en una celda de paso óptico de 1 cm. Se tomó los espectros de absorción de la solución de benceno y luego se añadió un pequeño volumen de n-alcohol, se homogeneizó la solución y se tomó el espectro de absorción de la mezcla. Esto se repitió hasta alcanzar un volumen de alcohol agregado de aproximadamente 0,2 mL. Debido a los bajos volúmenes de alcohol se considera despreciable el efecto de la dilución sobre los espectros.

Las soluciones para las experiencias en la cuales se varió la concentración de surfactante se prepararon colocando el volumen necesario de solución stock en un matraz de 10 mL, evaporando el solvente con corriente de N₂. En este matraz se colocó una cantidad determinada de n-alcohol y benceno. En un segundo matraz se colocó la cantidad necesaria de surfactante para preparar una solución 0,1 M y se llevó a volumen con la

primera solución. De esta forma la concentración de molécula prueba es idéntica en ambas soluciones y no existen efectos de dilución en los espectros de absorción al agregar un volumen de una en la otra. En una celda de paso óptico de 1 cm se colocaron 2 mL de la solución de QB-*n*-alcohol-benceno y se midió su espectro de absorción. Luego se agregó un pequeño volumen de la solución de surfactante, homogeneizando la solución y tomando el espectro de absorción de la solución. Esto se repitió hasta saturar la capacidad de la celda.

En estas experiencias se observó la disminución en intensidad de la banda B₁ al variar la concentración del surfactante Gemini indicando la posibilidad de que el sistema presentara restos ácidos, provenientes de la síntesis del surfactante o como trazas en los solventes utilizados para la preparación de las soluciones. Para descartar esta posibilidad se ensayaron tres métodos de eliminación de los “aparentes” restos ácidos. Inicialmente el surfactante G12-2-12 se disolvió en medio de etanol absoluto y se lo hizo pasar por una columna de alúmina básica, la solución resultante se secó en evaporador rotatorio, eliminando la mayor parte del solvente y luego se eliminó el resto de solvente a presión reducida con bomba de vacío. Este procedimiento resultó en un producto de apariencia distinta al producto de partida, posiblemente debido a un cambio en el contraión bromuro por un anión oxhidrilo, aunque mostraba un comportamiento idéntico sobre la banda B₁ en presencia del surfactante Gemini. Para asegurarnos de que el surfactante no sufriera estos posibles cambios de contraión se sintetizó nuevamente el surfactante, previamente pasando cada uno de los reactivos por una columna de alúmina básica, eliminando cualquier traza de restos ácidos. El surfactante sintetizado de este modo presentó el mismo comportamiento sobre la banda B₁, disminuyendo su intensidad con la concentración. Como última prueba, y para eliminar *in situ* cualquier resto ácido que hubiera en la micela se preparó una solución de agua a pH 9 y se utilizó para formar las micelas inversas a un W₀=10. En estas condiciones la banda B₁ disminuyó nuevamente su intensidad en presencia del surfactante Gemini indicando que esta disminución *no se debe a impurezas ácidas*.

II.6. Experimentos FT-IR

Las soluciones de agua monodeuterada (10 % en agua D₂O) se prepararon por dilución volumétrica. La razón de usar agua parcialmente deuterada se explica en la sección de discusión. Las soluciones de las mezclas *n*-alcoholes:benceno se prepararon por dilución volumétrica. Las soluciones madre del surfactante y/o agua/surfactante se

prepararon por pesada. Se trabajó cuidadosamente para asegurar que los pares de soluciones (blanco y muestra) contengan la misma cantidad de surfactante y de agua en el sistema.

Se utilizaron las siguientes celdas Wilmad (Buena, NJ): celdas Irtran-2 de 0,025; 0,5 y 1 mm de espesor. Los espectros de IR se registraron con un espectrómetro BrukerTensor27 con detector FT-IR espectrofotómetro TGS. Los espectros de transmisión fueron obtenidos por la coadición de 200 espectros con una resolución de 1cm^{-1} . La banda espectral de HOD debe superponerse sobre un fondo (background) de agua pura, por lo tanto el fondo a cada W_0 mediado, fue una solución de surfactante que contiene idéntica cantidad de agua pura y surfactante. La deconvolución de la banda espectral DOH se llevó a cabo utilizando Microcal OriginPro 9.0 SR2 usando una función Voigt.

II.7. Experimentos H-RMN

Se prepararon dos soluciones stock de surfactante G12-2-12 por pesada y enrazado con benceno sin deutero en matraces de 50 mL (una para cada cosurfactante) y a partir de estas soluciones se prepararon todas las muestras con W_0 variable por dilución. A cada solución se le agregó un patrón interno de tetrametil silano (TMS) y las mismas fueron colocadas en tubos de RMN de 5 mm de diámetro. Para cada medida de ^1H -RMN se colocó un tubo capilar limpio y sellado conteniendo agua deuterada dentro del tubo de RMN que contenía la solución con la finalidad de localizar la señal del deuterio, evitando así el uso de benceno deuterado. Los espectros de RMN fueron registrados con un equipo Bruker Avance 400 (^1H a 400 MHz) en la Facultad de Ciencias Químicas en la Universidad Nacional de Córdoba. La línea de base, la referencia con TMS a cero y la integración de los picos fue realizada utilizando MestRe-C 4.9 y luego se analizaron utilizando el programa Microcal OriginPro 9.0 SR2.

II.8. Estudios de DLS

Los diámetros aparentes de las diferentes micelas inversas de G12-2-12 y DTAB fueron determinados por *DLS* (modelo Malvern 4700 con goniómetro) con un láser de ion argón operando a 488 nm. La viscosidades de las mezclas requeridas para los análisis de DLS, se obtuvieron de literatura.⁵ La recolección de la radiación dispersada se realizó a un ángulo de 90° . El algoritmo utilizado fue CONTIN. Dado que todos los resultados de tamaño mostraron una extremadamente alta monodispersidad, se realizó un promedio de los resultados obtenidos por intensidad.

Las soluciones para medir el diámetro hidrodinámico de las micelas inversas de los surfactantes Gemini fueron preparadas a partir de una solución madre de surfactante Gemini con el W_{\min} correspondiente a partir de la cual se prepararon soluciones con cantidades de agua crecientes. Las mismas fueron sonicadas hasta alcanzar claridad óptica y luego se las dejó reposar asegurándose de que resultaban estables en el tiempo. Estas soluciones fueron sometidas luego a filtrados sucesivos a través de filtros PTFE-Acrodisc con 0,2 μm (Sigma) para eliminar cualquier partícula de polvo o suciedad de la solución a fin de que no interfiera con las medidas de DLS, especialmente en el análisis por intensidad. Por último se filtró la solución directamente sobre la celda de cuarzo en la cual se realizaron las mediciones. Para realizar la medición del diámetro hidrodinámico se dejó termostatar el sistema dentro del equipo de DLS hasta alcanzar la condición de movimiento browniano (eliminando el flujo convectivo). Las soluciones se prepararon por duplicado y cada medida por DLS se realizó por triplicado. Es necesario aclarar que debido a las características del equipo, cada medida de DLS implica diez determinaciones independientes y debido a esto, el resultado que otorga el equipo es el promedio de estas diez medidas, lo cual significa que se promediaron un total de sesenta determinaciones independientes por solución.

II.9. Reología superficial

En colaboración con el Dr. Ritacco del Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur se realizaron medidas de reología superficial haciendo uso de una balanza de Langmuir-Blodgett.

II.9.1. Mediciones de la tensión superficial y CMC

Las mediciones de tensión superficial se realizaron utilizando una balanza de Langmuir-Blodgett KSV LB-5000 (KSV NIMA) controlada por ordenador equipado con una cuba de Teflón y dos barreras móviles. Como sondas se utilizaron placas de papel estandarizadas descartables de 20,6 mm y sondas Wilhemly de platino, haciendo las correcciones necesarias en la base de datos del software KSV NIMA LB. Entre medidas, la cubeta se limpió con etanol y se enjuagó varias veces con agua filtrada Millipore. La regulación de la temperatura de la solución en cubeta se controló con un flujo continuo de agua termostataza fluyendo a través de la camisa por la parte inferior de la cuba. La temperatura cerca de la superficie se midió con un 0,01 °C de precisión utilizando un sensor Pt-100 calibrado. Para asegurarse de que el solvente utilizado no añada ninguna

impureza significativa, se llevaron a cabo experimentos de control con el disolvente puro (agua Milli-Q en los experimentos originales y agua destilada en las repeticiones sin que exista diferencia significativa en los resultados).

Las CMC de los surfactantes se midieron en el punto de quiebre de la curva tensión superficial vs. concentración de surfactante. Para obtener esta curva un recipiente de teflón de 10 mL se llenó con una cantidad conocida de agua MilliQ, termostatzado a 25 ° C y se midió la tensión superficial del agua pura. A continuación se añadió una pequeña cantidad conocida de solución concentrada de surfactante al agua, se dejó estabilizar por 30 minutos y nuevamente se midió la tensión superficial. Este proceso se repitió hasta obtener una tensión superficial constante. El aumento de la concentración de surfactante en la solución y en la interfaz agua aire disminuye la tensión superficial hasta el punto que la superficie se satura y toda molécula de surfactante agregada posteriormente es transferida al seno de la solución en forma de micelas, creando un quiebre en la curva tensión superficial vs. concentración de surfactante.

II.9.2. Compresión de barreras

Se prepararon 3 soluciones: 0,05mM (concentración por debajo de la CMC), 0,5mM (CMC del surfactante) y 1mM (por encima de la CMC) de 125 mL de cada solución mediante pesada y dilución con agua destilada (suficiente como para cubrir por completo la cuba de la balanza de Langmuir). Las películas fueron comprimidas en la balanza de Langmuir con una compresión uniaxial en el plano de amplitud u ($u = \frac{(A_0 - A)}{A_0}$) a cuatro diferentes amplitudes ($u = 0,1; 0,5; 0,6$ y $0,8$) y cada amplitud a tres diferentes velocidades de barrera (100, 150 y 200 mm/min).

Utilizando agua miliQ como patrón y una sonda de papel se colocó la balanza en cero asegurándose que la tensión superficial medida correspondiera con la de bibliografía. Se realizó una primera experiencia sobre el agua destilada para verificar que la respuesta medida corresponda únicamente a la presencia del surfactante. De esta manera se corrió una prueba a la máxima compresión con la máxima velocidad que el equipo soporta sobre agua destilada, no hallándose ninguna respuesta significativa lo que nos permite asegurar que cualquier respuesta obtenida corresponde a efectos del surfactante.

La cuba fue llenada con cada solución, se sumergió la prueba en la solución permitiendo que la misma se empapara completamente. Se permitió alcanzar el equilibrio y luego se prosiguió a realizar la compresión con los parámetros seleccionados. Entre prueba

y prueba se permitió al sistema volver al estado de equilibrio antes de proseguir. Cada relajación se analizó utilizando el algoritmo CONTIN, preparando el archivo de INPUT utilizando los programas Excel 10 y Microcal OriginPro9.0 SR2.

II.9.3. Oscilación de barreras

Se prepararon soluciones de varias concentraciones de surfactante G12-2-12 en matraces de 125 mL, suficiente para llenar completamente la cuba de la balanza de Langmuir. Utilizando una placa de Wilhemly como sonda (39,24 mm) y agua miliQ se llevó a cero la balanza asegurándose que la tensión superficial del agua medida correspondiera con la bibliografía. Se colocó la placa en contacto con la solución de surfactante y se realizó la compresión de las barreras hasta obtener un área final deseada. Se permitió al sistema relajarse hasta alcanzar un valor estable de la tensión superficial (aproximadamente dos horas). Las barreras de la cuba entonces se sometieron a un movimiento sinusoidal a una frecuencia constante ω durante 20 ciclos. Se realizaron experimentos de control a diferentes distancias entre el sensor y la barrera en búsqueda de componentes de frecuencia superpuestas sobre la frecuencia fundamental (sobretonos en el movimiento mecánico de las barreras). Los resultados de control indicaron que el equipo presenta una compresión sinusoidal pura (libre de sobretonos). La interfaz con surfactante fue comprimida en la cuba de Langmuir por una compresión en el plano, uniaxial y de amplitud u . Con el fin de realizar experimentos a una frecuencia constante, pero amplitudes de compresión variable, la velocidad de la barrera c se fijó concordantemente ($u=c/\omega$). Se llevaron a cabo experimentos con disposición de la placa (perpendicular y paralela respecto de las barreras) usando 2 %, 5 % y 10 % de compresión sinusoidal (A/A_0) para determinar cuál es el cambio de área que permite trabajar dentro de la hipótesis de linealidad al utilizar las frecuencias entre 2MHz y 200MHz como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Experimentos seleccionados para probar la región de respuesta lineal del sistema a una oscilación armónica de las barreras y la fluidez de la interface.

		Perpendicular -			Paralelo		
Concentración	Cambio de área	2 %	5 %	10 %	2 %	5 %	10 %
1 mM		√	√	√	√	√	√
10 mM			√			√	
100 mM			√			√	

Por último se prepararon una serie de soluciones entre 1×10^{-7} y 1×10^{-4} M y se realizaron experiencias de oscilación de barreras con un cambio de área del 5% y una disposición paralela a las barreras. Todos los datos fueron analizados utilizando el software KSV NIMA / Oscillation barrier analysis 3.5 integrado dentro del KSV NIMA / Attension Devise Server Software 2.1.1. Debido a que el programa realiza operaciones de transformación sobre los datos para analizarlos, medidas seleccionadas fueron analizadas por separado manualmente utilizando MicrocalOriginPro9.0SR2 obteniéndose resultados comparables entre el análisis automático y el análisis manual. Aquellos puntos dentro de las medidas que se desviaron debido a perturbaciones exteriores al sistema (corrientes de aire, cortes de luz, etc.) fueron eliminados de la base de datos del archivo utilizando el programa Absolute Database Manager 7.10 de ComponentAce.

II.10. Métodos de Análisis de Resultados

II.10.1. Determinación de las constantes de solvatación preferencial K_1 y K_2

Cuando la concentración de la molécula prueba es muy baja, las interacciones molécula prueba-molécula prueba son insignificantes y el efecto intersoluto no contribuye al efecto de la mezcla de solventes observado. Así también, debido al principio de Franck-Condon, según el cual los núcleos atómicos no se mueven en la escala de tiempo de la transición electrónica, la cavidad que contiene la molécula prueba no cambia su tamaño, forma u orientación durante la transición electrónica, por lo que el efecto del medio neto(bulk) tampoco contribuye. Nos quedamos sólo con el efecto de solvatación, es decir de las moléculas que rodean inmediatamente a la sonda.

La solvatación puede describirse en un proceso de intercambio en un único paso (dos estados, ecuación 15) o en un proceso de dos pasos (tres estados, ecuaciones 22 y 23). El modelo de solvatación preferencial simple, basado en el modelo de intercambio de dos pasos propuesto por Skwierczynski y Connors^{233,234} considera el siguiente equilibrio:



Aquí S1 y S2 son solventes moleculares, K_1 es la constante de intercambio para la competencia entre los estados completamente solvatados por S1 (M:S1) y totalmente solvatados por S2 (M:S2). Para una solvatación en un único paso es posible definir F_{S1} y F_{S2} como las fracciones entre estos dos estados de solvatación molecular (donde

$F_{S1}+F_{S2}=1$). Si se consideran las fracciones molares en el seno de la solución, X_{S1} y X_{S2} , es posible relacionar las fracciones F_{S1} y F_{S2} con K_1 utilizando las Ecuaciones 16 y 17:

$$F_{S1} = \frac{X_{S1}}{X_{S1} + X_{S2}K_1} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$F_{S2} = \frac{X_{S2}K_1}{X_{S1} + X_{S2}K_1} \quad \text{Ecuación 17}$$

Tomando en cuenta una baja concentración de molécula prueba, la composición en el seno de la solución puede escribirse en función de un único componente ($X_{S2}=1-X_{S1}=X$). Por lo tanto las Ecuaciones 16 y 17 pueden escribirse como las Ecuaciones 18 y 19:

$$F_{S1} = \frac{(1 - X)}{(1 - X) + XK_1} \quad \text{Ecuación 18}$$

$$F_{S2} = \frac{(Xk)}{(1 - X) + XK_1} \quad \text{Ecuación 19}$$

Ahora si consideramos que la energía de transición molar (E_t) de la molécula prueba para el proceso de absorción o emisión de luz está afectada por el estado de solvatación que la rodea y dicho estado es una contribución del estado totalmente solvatado por S1 y totalmente solvatado por S2, multiplicado por la fracción de cada estado entonces se puede escribir según la Ecuación 20:

$$E_t(X) = F_{S1}E_t(S1) + F_{S2}E_t(S2) \quad \text{Ecuación 20}$$

donde $E_t(S1)$, $E_t(S2)$ y $E_t(X)$ son la energía de transición molar para el estado completamente solvatado por S1, completamente solvatado por S1 y solvatado por una mezcla de S1 y S2 respectivamente a través de la constante K_1 . El ajuste no lineal de $E_t(X)$ en la Ecuación 21 en función de X permite obtener la constante de intercambio K_1 .

$$E_t(X) = \frac{(1 - X)}{(1 - X) + XK_1} E_t(S1) + \frac{(XK_1)}{(1 - X) + XK_1} E_t(S2) \quad \text{Ecuación 21}$$

Sin embargo no todos los sistemas pueden describirse utilizando un modelo de solvatación de un paso. Para estos sistemas existe un modelo más complejo que considera la solvatación de la molécula en dos pasos descrito por las Ecuaciones 22 y 23:



Considerando al igual que antes que la fracción molar en el volumen de la solución se puede aproximar como $X_{S2}=1-X_{S1}=X$, se puede demostrar que las fracciones entre los tres estados de solvatación molecular (F_{S1} , F_{S2} y F_{S1S2}) siguen las Ecuaciones 24 y 25:

$$F_{S1S2} = \frac{K_1 X(1-X)}{((1-X)^2 + K_1(1-X) * X + K_1 K_2 X^2)} \quad \text{Ecuación 24}$$

$$F_{S2} = \frac{(K_1 K_2 X^2)}{((1-X)^2 + K_1(1-X)X + K_1 K_2 X^2)} \quad \text{Ecuación 25}$$

Y por la propiedad $F_{S1S2}+F_{S2}+F_{S1}=1$ tenemos la Ecuación 26:

$$F_{S1} = \frac{(1-X)^2}{((1-X)^2 + K_1(1-X)X + K_1 K_2 X^2)} \quad \text{Ecuación 26}$$

Nuevamente $E_t(X)$ puede ser expresado como la combinación de los distintos estados de solvatación multiplicados por la fracción correspondiente según la Ecuación 27:

$$E_t(X) = F_{S1} E_t(S1) + F_{S1S2} E_t(S1S2) + F_{S2} E_t(S2) \quad \text{Ecuación 27}$$

Debido a que $E_t(S1S2)$ no se puede obtener a través de una medida directa se asume que el valor puede aproximarse como $E_t(S1S2) = [\frac{E_t(S1)+E_t(S2)}{2}]$. De esta manera el ajuste no lineal de $E_t(X)$ en función de la fracción molar X permite obtener el valor de las constantes de intercambio K_1 y K_2 .

Los solventes tradicionales suelen comportarse de acuerdo a una u otra categoría según como se ajustan los modelos a los puntos experimentales. Aquellos disolventes cuyo comportamiento puede ser descrito por la Ecuación 21 se denominan solventes de un paso y los descritos por la Ecuación 27 solventes de dos pasos.

II.10.2. Determinación de constantes de reparto

La presencia de cambios espectrales al variar la concentración de surfactante de algún sistema micelar puede ser explicada con un proceso de partición de la molécula

prueba entre dos microentornos distintos: la interfaz micelar y el solvente orgánico. La determinación del valor de la constante de reparto (K_p), de una molécula prueba en un sistema organizado permite cuantificar la interacción que existe entre ambos, y así poder inferir las propiedades del sistema organizado que se desea caracterizar. Para ello, se puede aplicar el modelo de dos pseudofases explicado anteriormente.

A continuación se detalla el procedimiento que se debe realizar para aplicar dicho modelo, el cual permite cuantificar el equilibrio de una molécula prueba entre el solvente orgánico y la interfaz micelar. Es posible plantear la distribución de la molécula prueba (MP) entre ambos microentornos utilizando la Ecuación 28, para lo cual se supone una estequiometría 1:1 y se establece que:



donde Surf representa el surfactante utilizado para preparar al sistema micelar, MP_i representa la molécula prueba en el solvente orgánico, MP_u representa la molécula prueba unida a la micela. De esta manera la constante de reparto puede expresarse según la Ecuación 29:

$$K_p = [\text{MP}]_u / [\text{MP}]_i \cdot [\text{Surf}] \quad \text{Ecuación 29}$$

El balance de masa para la molécula prueba utilizada para realizar los estudios queda expresado según la Ecuación 30, de la siguiente manera:

$$[\text{MP}]_t = [\text{MP}]_u + [\text{MP}]_i \quad \text{Ecuación 30}$$

donde $[\text{MP}]_t$ corresponde a la concentración analítica total de molécula prueba. Los valores de las constantes de reparto informadas en esta tesis, fueron determinados utilizando técnicas espectroscópicas de absorción.

II.10.3. Determinación de K_p a través de medidas de absorción

El comportamiento espectroscópico de la molécula prueba particionada en dos pseudofases distintas puede ser tratada según la Ley de Lambert y Beer, donde la absorbancia total a una determinada λ queda expresada por la Ecuación 31:

$$A_T^\lambda = A_i^\lambda + A_u^\lambda \quad \text{Ecuación 31}$$

donde $A_i^\lambda (A_i^\lambda = \epsilon_i \cdot b \cdot [\text{MP}]_i)$ corresponde a la absorbancia de la molécula prueba localizada en el solvente orgánico y $A_u^\lambda (A_u^\lambda = \epsilon_u \cdot b \cdot [\text{MP}]_u)$ corresponde a la absorbancia de la molécula prueba unida a la micela. Los términos ϵ_i , $[\text{MP}]_i$, y ϵ_u , $[\text{MP}]_u$ corresponden a los coeficientes de absorción molar de la molécula prueba y a la concentración de la misma

cuando se encuentra en el solvente orgánico y unida a la micela respectivamente, b es el paso óptico de la celda utilizada para obtener el correspondiente espectro de absorción. De esta manera se puede obtener la siguiente expresión:

$$A_T^\lambda = \epsilon_l b [MP]_l + \epsilon_u b [MP]_u \quad \text{Ecuación 32}$$

A partir de las ecuaciones 29, 30 y 31 se puede formular la Ecuación 33. En esta expresión se supone que el paso óptico de la celda utilizada es de 1 cm y que la misma es sólo aplicable cuando la $[MP]_T \ll [Surf]$, condición necesaria para que el sistema no se vea perturbado por la presencia de la molécula prueba, ya que, de esta manera existe una molécula prueba por micela.⁴⁸

$$A_T^\lambda = [MP]_T (\epsilon_l + \epsilon_u K_p [Surf]) / (1 + K_p [Surf]) \quad \text{Ecuación 33}$$

Utilizando la Ecuación 33 se realiza un ajuste no lineal de los datos experimentales, en los que se grafica la absorbancia total observada $A_T^\lambda/[MP]$ vs $[Surf]$ y conociendo el valor de ϵ_l y estimando del ajuste el valor de ϵ_u , es posible determinar de esta manera el valor de K_p .²³⁵ Este razonamiento ha sido aplicado con éxito para obtener constantes de unión de numerosas moléculas.²³⁶⁻²³⁸

II.10.4. Análisis del método de dilución

El método de dilución fue propuesto por Birdi,²³⁹ Singh y colaboradores^{240,241} y luego demostrado por Moulik y colaboradores²⁴²⁻²⁴⁴ utilizando un tratamiento analítico basado en la termodinámica de equilibrio. El método supone que el número de moles de n-alcohol en la interfase, en la fase no polar y en el corazón acuoso son n_a^i , n_a^o y n_a^w respectivamente y por lo tanto el número total de moles de n-alcohol n_a es igual a la suma:

$$n_a = n_a^i + n_a^o + n_a^w \quad \text{Ecuación 34}$$

donde el número de moles de n-alcohol en agua, n_a^w , es despreciable debido a su baja solubilidad. Si n_s y n_o son el número total de moles de surfactante y benceno respectivamente (no concentración, número de moles), y se introduce que $a = (n_a^i)/n_s$ y $b = (n_a^o)/n_o$, entonces la fracción molar del n-alcohol en la fase no polar (X_a^o) y en la interfaz (X_a^i) se puede calcular según las Ecuaciones 35 y 36:

$$X_a^i = \frac{n_a^i}{n_a^i + n_s} = \frac{n_a^i/n_s}{n_a^i/n_s + 1} = \frac{a}{a + 1} \quad \text{Ecuación 35}$$

$$X_a^o = \frac{n_a^o}{n_a^o + n_o} = \frac{n_a^o/n_o}{n_a^o/n_o + 1} = \frac{b}{b + 1} \quad \text{Ecuación 36}$$

Usando las ecuaciones 35 y 36, la Ecuación 34 se puede reescribir como:

$$\frac{n_a}{n_s} = a + b \left(\frac{n_o}{n_s} \right) \quad \text{Ecuación 37}$$

En el experimento de dilución a n_s constante, n_a y n_o , son variados alternativamente agregando n-alcohol y solvente no polar respectivamente, por lo que es posible obtener una serie de valores n_a/n_s y n_o/n_s , cuya gráfica de acuerdo a la Ecuación 37 proporciona los valores de a de la intersección y b de la pendiente. Permitiendo obtener las siguientes expresiones:

$$K_d = \frac{X_a^i}{X_a^o} = \frac{a(b + 1)}{b(a + 1)} \quad \text{Ecuación 38}$$

$$\Delta G_t^0 = -RT \ln K_d \quad \text{Ecuación 39}$$

donde K_d es la constante de distribución para el n-alcohol entre la interfaz micelar y la fase no polar y ΔG_t^0 es la energía libre de transferencia de fase del n-alcohol. Al reorganizar la Ecuación 35, se obtiene

$$n_a^i = \frac{X_a^i}{1 - X_a^i} * n_s^i \quad \text{Ecuación 40}$$

La cual se puede utilizar en la determinación del número de agregación. Se ha reemplazado n_s por n_s^i debido a que son equivalentes.²⁴²

II.10.5. Determinación del módulo elástico y de viscosidad a partir de oscilación de barreras

En el caso de un sistema cerca del equilibrio el *módulo complejo de relajación* (G^*) se puede expresar como la suma del *módulo elástico* (G' , que determina la capacidad de la superficie de almacenar energía de manera elástica) y el *módulo de viscosidad* (G'' , el cual determina la capacidad de la superficie de disipar la energía mecánica en forma de calor):

$$G^*(\omega) = G' + G''i = \frac{F \left(\frac{d\Delta\sigma(t)}{dt} \right)}{F \left(\frac{d \ln \frac{\Delta\sigma(t)}{\Delta\sigma(t)}(t)}{dt} \right)} \quad \text{Ecuación 41}$$

donde $\sigma(t)$ es la tensión superficial en función del tiempo, $A(t)$ es el cambio de área en función del tiempo (compresión o expansión) y F representa la transformada de Fourier.²⁴⁵

Por su parte G' y G'' pueden expresarse en función del modulo complejo de relajación y el ángulo de fase (θ) entre la oscilación mecánica imprimida por las barreras y la respuesta del sistema, a través de las siguientes ecuaciones:

$$G' = |G^*| \cos \theta \quad \text{Ecuación 42}$$

$$G'' = \frac{|G^*|}{\omega} \sin \theta \quad \text{Ecuación 43}$$

El módulo de complejo relajación depende, por definición, en el supuesto de que existe un rango de linealidad para pequeñas perturbaciones del equilibrio superficial. Así nuestro primer interés es realizar los experimentos dentro del régimen lineal. Para asegurar la linealidad Loglio y colaboradores²⁴⁶ propusieron el parámetro de distorsión armónica total^{247,248} (Total Harmonic Distortion, THD) como descriptor adecuado para la evaluación cuantitativa de la hipótesis de linealidad:

$$THD = \frac{\sqrt{a_2^2 + a_3^2 + \dots + a_n^2}}{a_1} \quad \text{Ecuación 44}$$

donde a_1 es el valor de amplitud a la frecuencia fundamental y a_2, a_3, \dots, a_n (Figura 46) son los valores de amplitud de los armónicos más altos obtenidos a partir del análisis de Fourier de la respuesta de la interfaz:

$$a = [Re\{G(v_n)\}^2 + Im\{G(v_n)\}^2]^{1/2} \quad \text{Ecuación 45}$$

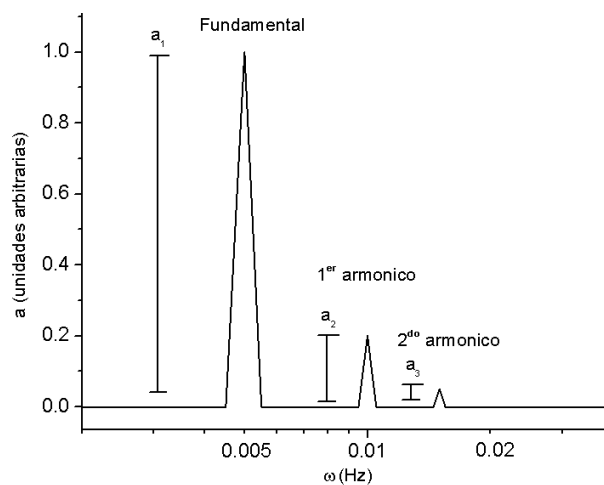


Figura 46. Representación esquemática de la amplitud en función de la frecuencia, obtenida a partir de la transformada de Fourier de una señal compuesta de tres ondas superpuestas: una fundamental y dos armónicos superiores.

TDH por lo tanto mide la relación entre los armónicos superiores producidos durante la perturbación (desviaciones de la linealidad) y la respuesta fundamental del sistema (respuesta lineal). Un valor de THD mayor al 10% es considerado fuera de la linealidad.

También se sabe que la medición de la respuesta interfacial se ve afectada por el ruido. Una compresión con un A/A_0 muy bajo produce una respuesta con una señal de baja intensidad que queda enmascarada dentro del ruido natural de la medición. Si consideramos que la señal de la respuesta interfacial está constituida por la oscilación fundamental y por los armónicos subsiguientes mientras que el resto de las señales corresponde a ruido, es posible escribir la distorsión armónica total más ruido^{247,248} (Total Harmonic Distortion plus Noise, THD + N) como la relación de la amplitud de los armónicos más altos, más la amplitud del ruido, respecto de la amplitud de la frecuencia fundamental medida:

$$THD + N = \frac{\sqrt{a_2^2 + a_3^2 + \dots + a_n^2 + \sum n^2}}{a_1} \quad \text{Ecuación 46}$$

Los valores de THD+N casi siempre serán mayor que los valores de THD para la misma secuencia temporal de los datos.

Para analizar los datos se utilizaron varios modelos. El modelo Lucassen-Van den Tempel²⁴⁹ (VdT) describe el comportamiento viscoelástico de una monocapa soluble. Este modelo supone que el transporte de material involucrado en la cinética de adsorción/desorción se rige únicamente por una difusión sin barreras de energía y considera que existe un acoplamiento instantáneo entre la reología interfacial y la cinética de adsorción. El modelo predice los módulos viscoelásticos a través de las siguientes ecuaciones:

$$G^*(\nu, C) = G' + G''i = \frac{\varepsilon_0}{1 + \xi + i\xi} \quad \text{Ecuación 47}$$

$$G'(\nu, C) = \varepsilon_0 \frac{1 + \xi}{1 + 2\xi + 2\xi^2} \quad \text{Ecuación 48}$$

$$G''(\nu, C) = \frac{\varepsilon_0}{2\pi\nu} \frac{\xi}{1 + 2\xi + 2\xi^2} \quad \text{Ecuación 49}$$

donde ν es la frecuencia de oscilación mecánica, $\epsilon_0 = -\frac{d\sigma}{d \ln C}$, $\xi = \sqrt{\frac{\omega_0}{4\pi\nu}}$ y C la concentración de surfactante. Pudiéndose calcular fácilmente el módulo de relajación absoluto (denotado como $|G(\text{frecuencia, concentración})|$) a través de la siguiente ecuación:

$$|G(\nu, C)| = [(G')^2 + (G''i)^2]^{1/2} = \frac{\epsilon_0}{(1 + 2\xi + 2\xi^2)^{1/2}} \quad \text{Ecuación 50}$$

Es importante remarcar que se han propuesto modelos para analizar el proceso de relajación de los surfactantes iónicos en la interfaz teniendo en cuenta la difusión de surfactante y las barreras de adsorción y desorción producidos por la presencia de una capa superficial altamente cargada.^{250,251} En mediciones particulares con surfactante DTAB se han hecho y se analizaron con estos modelos utilizando el método de presión de burbuja máxima y resultados indican que la cinética de adsorción sigue un patrón de difusión ($\Delta\sigma \propto 1/\sqrt{t}$) dentro de un intervalo de tiempo inferior a un segundo. Este comportamiento es seguido por un proceso de relajación exponencial al equilibrio consistente con una adsorción cinéticamente limitada.

En los experimentos a bajas frecuencias (compresión de barrera de alta velocidad) existe el riesgo de que la velocidad de la onda de concentración producida por la barrera sea perceptiblemente más pequeña que la propia velocidad de la barrera (Ecuación 51), produciendo que el ángulo de fase sea influenciado por la propagación de las ondas de superficie.²⁵²

$$c_{barrera} \ll c_l = \frac{\omega}{k_1} = \sqrt{(4 - 2\sqrt{2})} \left(\frac{\omega \epsilon^2}{\rho \eta} \right)^{1/4} \quad \text{Ecuación 51}$$

donde k es el número de onda complejo ($k_1 = (2\pi/\lambda) - i\beta$, donde λ es la longitud de onda y β es el coeficiente de amortiguación de las ondas longitudinales), ϵ es el módulo complejo de la relajación superficial viscoelástica, ω es la frecuencia angular, y η y ρ son la viscosidad y la densidad de la solución, respectivamente.

Para tener en cuenta este efecto se ha seleccionado un rango entre las frecuencias de 2 MHz y 200 MHz que son lo suficientemente lentas para una correcta medición. Se ha trabajado experimentalmente de manera tal de mantener el sistema para mantener el sistema dentro del régimen lineal. Joos y colaboradores²⁵³ han demostrado que la convección es un factor importante en los experimentos donde se produce la deformación continua de la superficie que conduce a un armónico de segundo orden en experimentos oscilatorios a tiempos largos de medición. Para tener en cuenta este efecto hemos analizado

únicamente el comienzo de cada experimento donde la convección es de mínima importancia. Todas las experiencias fueron sometidas a un análisis de Fourier en búsqueda de segundos armónicos para seleccionar una perturbación lo suficientemente pequeña para permitir el uso del modelo VdT.

II.10.6. Determinación del módulo elástico y de viscosidad a partir de compresión súbita de barreras

La relajación interfacial $\sigma(t)$ puede también analizarse como una función respecto del tiempo t después de una compresión de la película Gibbs producida con las barreras de la cuba de manera súbita, uniaxial y en el plano.²⁵⁴ Al disminuir el área en las que las moléculas se hallan ubicadas, las mismas tienden a empaquetarse más juntas unas de otras, aumentando las fuerzas de repulsión produciendo el aumento de la presión superficial Π . Esto crea una tensión de dilatación que actúa como fuerza de recuperación para volver el estado inicial de la película, disminuyendo la presión superficial con el tiempo $\Pi(t) = \sigma_0 - \sigma$ (siendo σ_0 la del líquido puro). Finalmente la presión superficial relaja a su valor de equilibrio: $\Pi(t \rightarrow \infty)$, a través de varios mecanismos. La tensión superficial a tiempo t entonces se define como la diferencia entre la presión superficial a tiempo t y la presión superficial al relajarse completamente la superficie:

$$\sigma(t) \equiv \Delta\Pi(t) = \Pi(t) - \Pi(t \rightarrow \infty) \quad \text{Ecuación 52}$$

A tiempos suficientemente largos el sistema se recupera siempre un estado de equilibrio de acuerdo con la isoterma de equilibrio. El camino recorrido por la tensión superficial para llegar a su estado de relajación contiene información de los mecanismos de relajación interfacial, que resultan sumamente importantes para determinar el comportamiento interfacial del surfactante.

Teniendo en cuenta que la compresión es instantánea (extremadamente más rápida que los procesos de relajación superficial de interés), y que el proceso de relajación se puede expresar como una suma de procesos de Maxwell,²⁵⁵ se puede escribir:

$$\sigma(t) = \sum_n \sigma_n e^{-\frac{t}{\tau_n}} \quad \text{Ecuación 53}$$

donde σ_n es la tensión superficial de equilibrio del proceso de relajación n y τ_n es el tiempo característico de dicho proceso de relajación.

Sin embargo no hay una manera de saber a priori el número de funciones exponenciales necesarias para describir la curva de relajación con una distribución

aleatoria de errores²⁴⁵ (intrínsecos del proceso de medida). Para abordar este problema se utilizó la relación entre la curva de relajación y espectro de relajación $H(\ln t)$:

$$\frac{\Delta\Pi}{\Pi_0}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln \tau) e^{-\frac{t}{\tau}} d \ln \tau \quad \text{Ecuación 54}$$

La función $H(\ln t)$ es conocida como el espectro de relajación o distribución de relajación, siendo efectivamente una distribución de módulos. Esto significa que para cada tiempo t existe un módulo el cual al ser asignado al tipo de perturbación del sistema devuelve el camino que el sistema tomara para relajar. Esta función contiene la información de la respuesta del sistema ante cualquier perturbación ya sea un pulso de compresión, una deformación instantánea, una rampa de compresión o un ciclo de compresión/relajación sinusoidal. La obtención de esta función no es una tarea sencilla requiriendo generalmente procesos iterativos para obtener los espectros continuos a partir de la respuesta del sistema.

Puede observarse que la expresión en la Ecuación 54 es similar a la expresión de la transformada de Laplace expresada en la Ecuación 80, por lo que sería posible obtener la expresión de $H(\ln t)$ realizando la transformada inversa de Laplace sobre la función $\Delta\Pi/\Pi_0(t)$. Actualmente existen dos algoritmos capaces de realizar la transformada inversa de Laplace de puntos discretos, realizando una iteración de la función de ajuste que minimiza el error de la aproximación, manteniendo el significado físico del resultado. El primero se denomina CONTIN (Constrained Regularization Method) propuesto por Provencher.²⁵⁶ El segundo se denomina REPES (Regularized Positive Exponential Sum) propuesto por Jakes que resulta superior a CONTIN.²⁵⁷

Con el fin de llevar a cabo la transformada inversa de Laplace necesaria para obtener $H(\ln t)$ a partir de las curvas $\sigma(t)$ y debido a que REPES no se encuentra disponible libremente se utilizó el algoritmo CONTIN. Es posible obtener una buena definición del espectro ya que ambas mesetas (a tiempos cortos y largos) están bien definidas en las curvas de relajación experimentales, lo que conduce a una buena aproximación de la frecuencia característica de cada proceso en cuestión. Una vez que se obtiene $H(\ln t)$, tanto la componente real como imaginaria del módulo complejo de relajación se pueden calcular por medio de:²⁴⁵

$$G' = \frac{1}{\theta} \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln \tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad \text{Ecuación 55}$$

$$G'' = \omega \kappa = \frac{1}{\theta} \int_{-\infty}^{\infty} H(\ln \tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d \ln \tau \quad \text{Ecuación 56}$$

Este método es especialmente útil cuando la interfaz muestra numerosos procesos de relajación como el caso de polímeros o surfactantes complejos. Sin embargo, para un monocapas de Gibbs a temperatura ambiente, la simple desorción de surfactante desde la interfaz hacia el seno de la solución es rápida y predomina sobre la mayoría de las otras formas de relajación, por lo tanto se espera que la curva de relajación este compuesta de la combinación lineal de sólo unas pocas funciones exponenciales. El tratamiento matemático de la teoría viscoelástica lineal y el origen de las ecuaciones 55 y 56 se encuentra explicado en detalle en el apéndice (página 229).

II.11. Variación del índice de refracción con la concentración de surfactante (dn/dc).

El incremento lineal del índice de refracción con la concentración del surfactante en solución es fundamental para realizar medidas de SLS y su medición se realiza utilizando un difractor diferencial.

El dn/dc para las soluciones de micelas inversas se midió utilizando un refractómetro diferencial (BI-DNDC Brookhaven Instruments Corporation) a una longitud de onda fija de 470 nm y 35°C en un rango de concentración de surfactante de 1×10^{-3} M a 0,1 M con adecuada separación, por encima de CMC_i. Antes de cada medida se calibró el equipo mediante un ajuste lineal de 10 soluciones de KCl preparadas independientemente igualmente distribuidas entre 1×10^{-5} y 1×10^{-2} M.

Los experimentos en micelas directas se realizaron utilizando un equipo de Brice-Phoenix Modelo VP-200-V con lámpara de mercurio y filtro de 546 nm (verde). Cada punto medido corresponde a un promedio entre diez medidas individuales a cada concentración. Como primer paso el equipo fue calibrado a través del procedimiento descrito en el manual del equipo preparando una curva de calibrado de cloruro de potasio (KCl) y relacionando la pendiente de la curva obtenida con valores de índice de refracción absolutos presentes en el manual del equipo. A partir del gráfico se puede obtener la pendiente de la recta y así calcular la constante de calibración (k) para $\lambda=546$ nm que resultó de $k_{546} = 9,8883 \times 10^{-4} \pm 0,0005$ 100 ml/g, muy próxima a los valores obtenidos por los usuarios anteriores del equipo.

A partir de esta constante de calibración, de los valores de magnificación del sistema óptico del equipo provistos por el fabricante para diferentes longitudes de onda

($M_{546}=1,554$ y $M_{633}=1,556$) y haciendo uso de la relación: $k_{546}/k_{633} = M_{633}/M_{546}$ se puede obtener la constante de calibración a 633 nm que corresponde a la longitud de onda del láser utilizado para realizar las medidas de SLS. La constante de calibración del equipo resulto de $k_{633} = 9,8692 \times 10^{-4} \pm 0,0004$ 100 ml/g. Se utilizó el refractómetro diferencial así calibrado para obtener el (dn/dc) de una serie de soluciones de surfactante G12-2-12 de concentraciones menores a la CMC. En la Figura 47 se muestran los resultados para el G12-2-12 y permiten obtener la variación del índice de refracción con la concentración de surfactante cuyo valor es de 0,1371 mL/g ajustada con un $r^2 = 0,9996$.

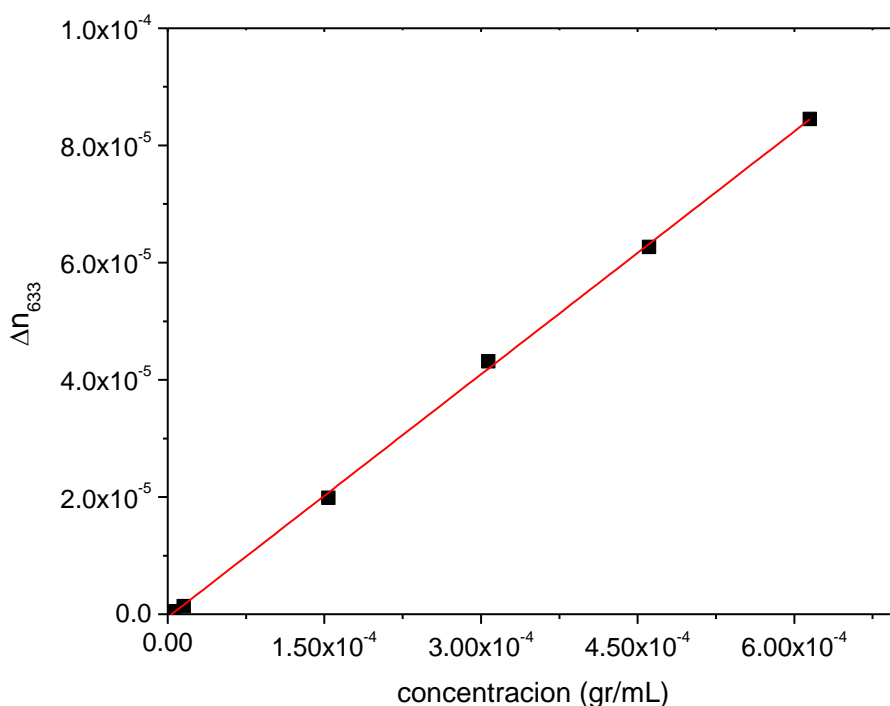


Figura 47. Cambio del índice de refracción en función de la concentración de G12-2-12 en agua.

Esto mismo se repitió para obtener el dn/dc del bromuro de potasio cuyo valor es de 0,1185 mL/g ajustada con un $r^2 = 0,9988$. También se obtuvo el (dn/dc) del surfactante G12-2-12 con 25 mM de KBr cuyo valor es de 0,1706 mL/g ajustada con un $r^2 = 0,9963$.

II.12. Medidas de SLS y diagrama de Zimm

Se preparó una solución stock de surfactante G12-2-12 0,012 M y a partir de esta se prepararon por dilución una serie de soluciones de concentración entre 5×10^{-4} M y 0,012 M tanto en presencia como en ausencia de 25 mM de KBr. Cada solución fue colocada en un pequeño tubo de ensayo de alta calidad, tapado y se lo dejó reposar por al menos 2 días para eliminar las micro-burbujas de aire en agua que interferirían las medidas de dispersión de luz. La intensidad de luz dispersada por cada solución fue medida utilizando un equipo

modelo Malvern 4700 con goniómetro, con un láser de ion argón operando a 633 nm. Se realizaron medidas a los ángulos 40°, 60°, 80°, 90°, 100°, 120°. Se analizaron los datos según el modelo de Zimm²⁵⁸⁻²⁶¹ considerando:

$$I_{\theta} = \frac{I_{\theta}(\text{muestra}) - I_{\theta}(\text{solvente})}{I_{\theta}(\text{tolueno})} \quad \text{Ecuación 57}$$

$$R_{\theta} = I_{\theta} \cdot k \quad \text{Ecuación 58}$$

$$\Delta R_{\theta} = R_{\theta} - R_{\theta \text{ cmc}} \quad \text{Ecuación 59}$$

donde k es la constante de Raleigh absoluta para el tolueno $1,39 \times 10^{-4} \text{ l/dm}$ a 632,8 nm e I_{θ} es la intensidad de luz dispersada para el ángulo θ y también:

$$K = \frac{4\pi^2 n_{\text{cmc}}^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4} \quad \text{Ecuación 60}$$

donde dn/dc es el cambio del índice de refracción con la concentración de la sustancia cuyo tamaño se está midiendo, N_A es el número de Avogadro, λ es la longitud de onda del láser utilizado y n_{cmc} es el índice de refracción de la solución en la CMC (cuando lo que se mide es un surfactante).

La Ecuación 61 relaciona la intensidad de la luz dispersada con el radio de giro (contenido en b^*) y la masa molecular (M_w) del agregado que dispersa la luz con la intensidad de la luz dispersada para cada ángulo de medición. Esta relación se resuelve haciendo uso de los valores obtenidos en las ecuaciones 57 - 60.

$$\frac{K(c - c_{\text{cmc}})}{\Delta R_{\theta}} = \frac{1}{M_w} + 2b^*(c - c_{\text{cmc}}) \quad \text{Ecuación 61}$$

A partir de la doble extrapolación lineal a ángulo cero y concentración cero de la Ecuación 61 es posible obtener la inversa de la masa molecular del agregado que dispersa la luz y conociendo el peso molecular del monómero de surfactante Gemini es posible obtener la cantidad de monómeros que forman una micela.²⁶²

Si la partícula es lo suficientemente pequeña no existe dependencia angular en la intensidad de la luz dispersada. La calibración se realiza utilizando tolueno, para el que la relación de Raleigh reportado en 90° y en una longitud de onda de 488 nm (R_{90}^{tol}) es $3,96 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. A su vez si la CMC es lo suficientemente pequeña en comparación con la

concentración de surfactante el valor de c_{cmc} deja de afectar al término $(c-c_{cmc})$, lo que simplifica enormemente el tratamiento matemático pudiendo escribirse la expresión en la Ecuación 61 como:

$$\frac{KC}{R} = \frac{1}{\overline{M}_w} + 2b^*C \quad \text{Ecuación 62}$$

Por lo que el gráfico de KC/R en función de la concentración permite obtener de la ordenada al origen la masa molecular de la partícula dispersante.

II.13. Síntesis de nanopartículas en micelas inversas de Gemini 12-2-12

Se ensayaron varias metodologías para la síntesis de nanopartículas en medio micelar inverso. El método que dio mejor resultado se muestra en la Figura 48 y consistió en la preparación de una solución de micelas inversas de G12-2-12 con $W_0=5$ la cual se separo en dos soluciones, a una se le añadió el metal y a la otra el reductor. La mezcla de las soluciones de metal y reductor inicia la formación de nanopartículas en el interior micelar. Las nanopartículas generadas por esta metodología presentaron un espectro de absorción aceptable con una cinética de reacción razonable. En estas condiciones el aumento del W_0 también aumenta la concentración de Au/Hz dentro de las micelas.

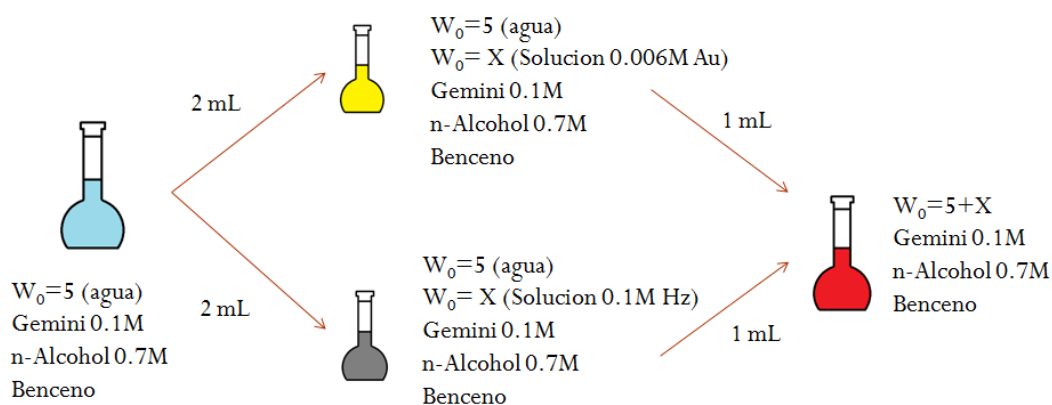


Figura 48. Método de síntesis de nanopartículas en micelas inversas de surfactante Gemini.

Capítulo III: Resultados y discusión

III.1. Utilización de n-alcoholes

Los trabajos reportados de micelas inversas de Gemini han sido realizados en presencia de un cosurfactante, en general un alcohol de cadena corta⁹⁵. Al trabajar con un alcohol como cosurfactante se puede establecer la relación entre la concentración de alcohol y la concentración del surfactante. Así, esta relación indica la cantidad de moléculas de cosurfactante por cada molécula de surfactante. Por lo tanto W_{al} puede definirse con la Ecuación 63:

$$W_{al} = [n\text{-alcohol}] / [Surfactante] \quad \text{Ecuación 63}$$

Cuanto menor sea el W_{al} menor será la cantidad necesaria de alcohol para formar las micelas inversas. Para realizar las experiencias de solubilización del surfactante se eligieron dos alcoholes de cadena lineal para favorecer el proceso de autoorganización: n-pentanol (cadena corta) y n-octanol (cadena larga). De esta forma se busca observar el efecto de la presencia del surfactante así también como el efecto de la cadena del mismo en el proceso de micelización.

III.1.1. Estudios de solubilidad del surfactante G12-2-12 en solventes apolares.

Debido a la escasa información existente respecto del surfactante G12-2-12 en solventes apolares se iniciaron estudios tendientes a encontrar un sistema capaz de solubilizar el surfactante y soportar el agregado de agua. En este sentido se inició la investigación con tres solvente: n-heptano, benceno y clorobenceno con los que el grupo ha tenido experiencia en la formación de sistemas autoorganizados. Los resultados para una concentración de G12-2-12 de 0,01 M se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Comparación entre los sistemas formados en los diferentes solventes estudiados con $[G12-2-12] = 0,01 \text{ M}$.

	Benceno			Clorobenceno			n-heptano		
	Sin co-s	Pentanol	Octanol	Sin co-s	Pentanol	Octanol	Sin co-s	Pentanol	Octanol
$[n\text{-alcohol}] / \text{M}$	**	0,70	0,84	**	0,66	0,58	**	**	**
W_{al}	**	70,0	96,8	**	74,1	65,5	**	**	**
W_0 Máximo	*	38,1	31,2	*	17,0	20,0	*	*	*

* El sistema no soporta el agregado de agua; ** No forma soluciones ópticamente claras. **co-s**:cosurfactante.

Al utilizar n-heptano como solvente no se observó la formación de una solución ópticamente clara aun en presencia de altas concentraciones de n-alcohol alcanzadas durante las experiencias. Los sistemas formados en benceno y en clorobenceno muestran comportamientos muy similares en cuanto al rol del cosurfactante para asistir en la formación del sistema micelar inverso. Los sistemas formados en clorobenceno requieren una menor concentración de cosurfactante (menor W_{al}) para permitir la disolución del Gemini, sin embargo, cuando se utiliza benceno como solvente las micelas formadas presentan una mayor capacidad de incorporar agua a similar relación de cosurfactante.

Buscando encontrar una región en la cual un bajo W_{al} presentara una región de estabilidad amplia con el W_0 (para disminuir los efectos del cosurfactante en la interfaz) se realizó la variación de la concentración de surfactante en benceno manteniendo un W_0 y $W_{al}=7$, diez veces menos que en las experiencias anteriores. Esto significa que mientras aumenta la concentración total de surfactante también aumenta la concentración total de cosurfactante y de agua. Esto permite conocer en qué rango de concentraciones el sistema se presenta como una única fase. Los resultados para el n-pentanol se muestran en la Figura 49.

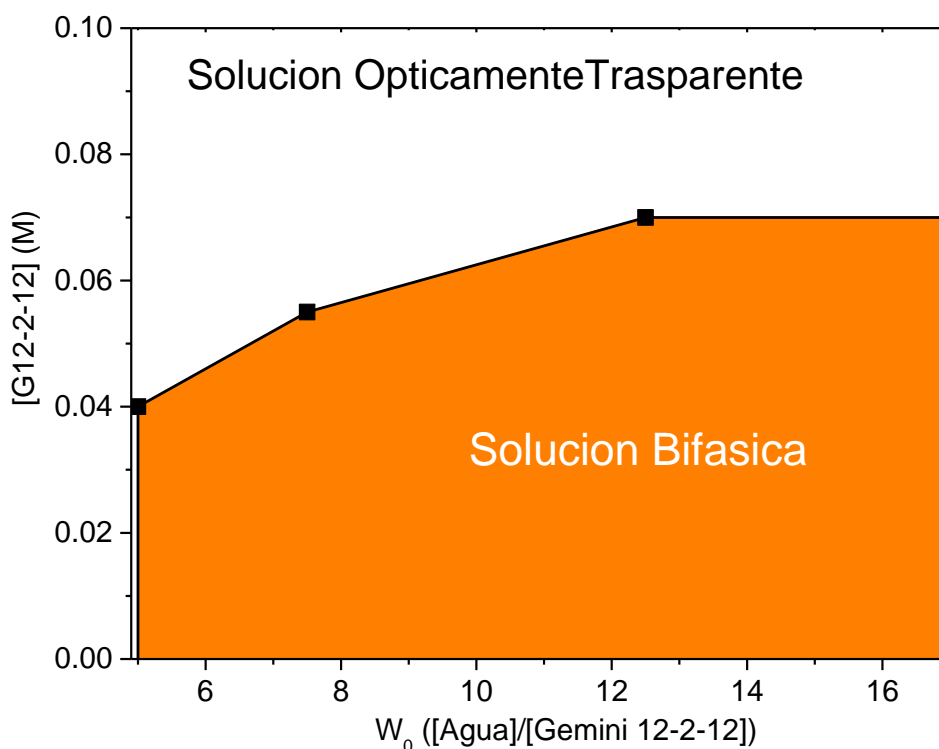


Figura 49: Variación de la concentración de G12-2-12 a cada W_0 manteniendo W_{al} constante para el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $W_{al}=7$.

Como se puede observar para concentraciones de G12-2-12 por encima de 0,07 M a $W_{al}=7$, existe una región en la cual el aumento del W_0 recorre una región ópticamente clara. Con esto en consideración se seleccionó una concentración de 0.1 M para realizar los estudios micelares.

III.1.2. Comparación entre el surfactante Gemini y su “monómero”

Es normal comparar los resultados de los surfactantes Gemini de amonio cuaternario con sus “monómeros”. Es sabido que la estructura de los surfactantes Gemini, especialmente en aquellos casos que el surfactante presenta un espaciador pequeño, juega un rol fundamental en las propiedades de micelización y al comparar sus propiedades a la del correspondiente monómero es posible evaluar sus efectos sobre los fenómenos de micelización. Para el caso del surfactante G12-2-12 el “monómero” es el surfactante DTAB.

Se resume en la Tabla 3 los datos hallados para los sistemas agua/G12-2-12/cosurfactante/benceno y agua/DTAB/cosurfactante/benceno con $[\text{surfactante}]=0,1$ M. Se comparan también los efectos que los diferentes cosurfactantes producen en las micelas formadas. Como parámetro principal de comparación se toma el W_0 máximo, es decir, la cantidad de agua que el sistema permite encapsular antes de que el sistema colapse.

Tabla 3. Comparación entre el G12-2-12 y su “monómero” DTAB. Se compara además las soluciones sin surfactante.

Cosurfactante	[Surfactante]/M	$W_{\min.}$	$W_{\max.}$	$[\text{H}_2\text{O}]/\text{M}$	$[\text{n-alcohol}]/\text{M}$	W_{al}
1-octanol	**	---	---	0,14	0,7	---
1-pentanol	**	---	---	0,17	0,7	---
Sin cosurfactante	DTAB 0.1	*		*	**	**
1-octanol	DTAB 0.1	0	17,0	1,70	0,7	7
1-pentanol	DTAB 0.1	0	20,7	2,07	0,7	7
Sin cosurfactante	G12-2-12 0.1	*		*	**	**
1-octanol	G12-2-12 0.1	4,6	27,9	2,79	0,7	7
1-pentanol	G12-2-12 0.1	5,6	41,1	4,11	0,7	7

* No se disuelve. No se organiza con el agregado de agua. ** No se utilizó

Se observan dos aspectos principales:

- a) Los sistemas con pentanol resultan en la exacta duplicación de la capacidad de aceptar agua al duplicar la cantidad de zonas anfifílicas en la molécula. Este comportamiento no se observa cuando el cosurfactante agregado es octanol.
- b) Los surfactantes Gemini poseen un W_0 mínimo necesario para que se produzca una solución ópticamente clara.

La necesidad de agua para formar sistemas ópticamente claros puede ser adjudicada a un cambio drástico en el parámetro de empaquetamiento respecto al DTAB sumado a la pequeña distancia entre las cabezas polares cargadas positivamente.

III.2. Estudios utilizando DLS

Toda la información recopilada hasta esta instancia muestra que el surfactante Gemini estudiado favorece la solubilización de agua en la mezcla mucho más que el respectivo monómero. Sin embargo es posible preguntar si efectivamente el agua es encapsulada por los surfactantes formando un sistema microheterogéneo o si el sistema formado es únicamente una mezcla homogénea no organizada. Para ello se emprendieron estudios sistemáticos utilizando DLS. Así, si el agua es realmente encapsulada, el tamaño de la micela inversa debe aumentar linealmente con el valor de W_0 . Dicha funcionalidad ya es conocida para sistemas micelares inversos cuyo corazón puede contener agua u otros solventes polares.⁸⁻¹⁰ Por otro lado, la tendencia lineal entre el tamaño y el W_0 de las micelas inversas, evidenciaría que éstas crecen manteniendo su estructura y morfología.

En la Figura 50 se muestra el diámetro hidrodinámico de las micelas de G12-2-12 y DTAB formadas en función del parámetro W_0 en presencia de n-pentanol y n-octanol como cosurfactante. Los sistemas agua/DTAB/n-alcohol/benceno muestran un crecimiento micelar lineal con el W_0 indicando que el agua está encapsulada dentro del sistema micelar. Por su parte los sistemas agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno presentan un comportamiento sumamente interesante: utilizando n-octanol como cosurfactante el crecimiento micelar es lineal con el contenido acuoso, sin embargo utilizando n-pentanol al alcanzar un $W_0=10$ el crecimiento se detiene y el posterior agregado de agua no incrementa el tamaño micelar como puede observarse en la Figura 50.

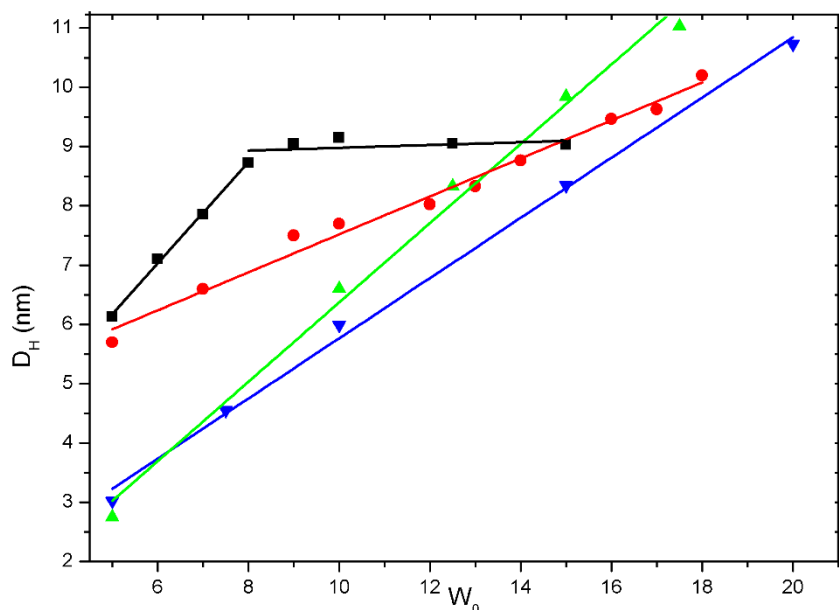


Figura 50. Diámetro hidrodinámico (D_H) en función del W_0 obtenido por la técnica DLS para los sistemas: agua / surfactante / n-alcohol / benceno: (■)G12-2-12/n-pentanol, (●)G12-2-12/n-octanol, (▲)DTAB/n-pentanol y (▼) DTAB/n-octanol. [Surfactante]=0,1 M; [Cosurfactante]=0,7 M, $T = 25 \pm 0.1$ °C.

El comportamiento en el sistema con n-pentanol como cosurfactante tendría dos posibles explicaciones:

A) Inicialmente el crecimiento micelar ocurriría formando micelas inversas esféricas, pero el agregado creciente de agua estaría generando un sistema con formas diferentes, pudiendo aparecer micelas elongadas en uno de sus ejes, es decir esferoidales, elipsoidales y hasta en forma de varillas.

B) Para valores de W_0 bajos, el agua podría interactuar con la interfaz micelar de una manera distinta que a valores de W_0 altos. Esto podría deberse a un cambio en la interacción entre el agua y la interfaz micelar favorecida por el sin que se modifique el parámetro de empaquetamiento del surfactante.

Un punto clave para determinar cuál es el origen de este comportamiento es conocer la composición de la interfaz micelar y su comportamiento con el W_0 . A partir de estos datos es posible determinar si existe un proceso de hidratación que modifica o no las propiedades interfaciales y por consiguiente el tamaño micelar. Estos datos pueden obtenerse utilizando el método de dilución.

III.3. Método de dilución

Cuando el agua, disolvente no polar, surfactante y cosurfactante en solución son capaces de formar una microemulsión W/O estable en forma de micelas, la distribución del cosurfactante entre la región interfacial y la fase externa no polar es guiada por una constante de distribución K_d que depende, entre otros parámetros, de la temperatura de equilibrio del sistema. Aumentar el contenido de solvente no polar altera la concentración interfacial del cosurfactante y por lo tanto hace que el sistema se vuelva inestable. Esto puede compensarse mediante la adición de una pequeña cantidad de surfactante, suficiente para recuperar la concentración interfacial necesaria para una dispersión estable y restablecer así la constante de distribución. Este es el proceso seguido en un experimento de dilución tal como fuera descrito por Moulik y colaboradores.²⁴²

Utilizando la Ecuación 37 del método de dilución (página 75) de los gráficos de n_a/n_s vs n_o/n_s (Figuras 51 y 52) se obtuvieron las pendientes y las ordenadas al origen, permitiendo calcular la constante de distribución K_d , el ΔG^0 de transferencia del alcohol desde el medio a la interfaz y la fracción molar de n-alcohol en equilibrio en la interfaz (X_a^i) para diferentes valores de W_0 , lo que permite conocer la composición interfacial de las micelas inversas de Gemini .

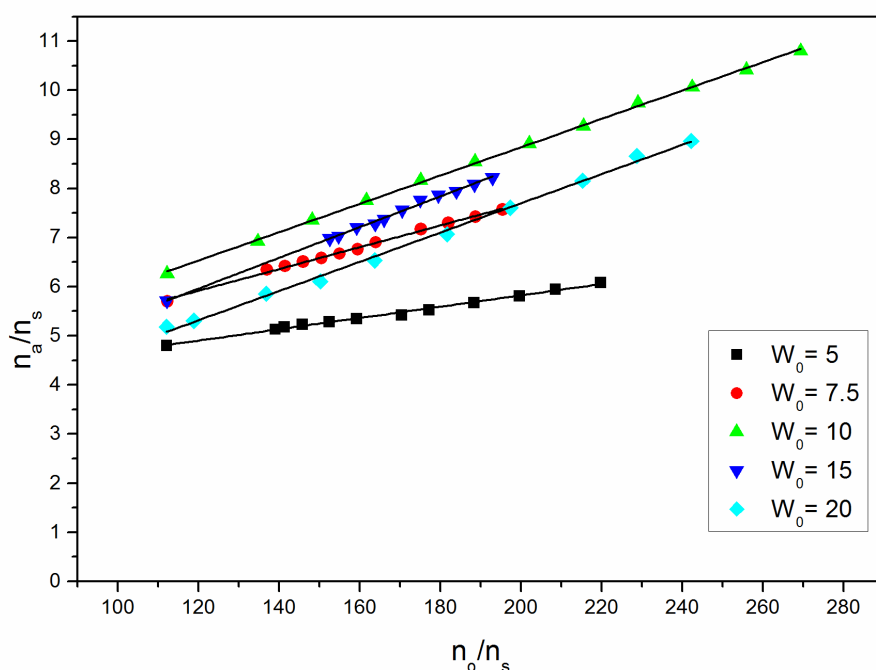


Figura 51. Gráfico de n_a/n_s vs n_o/n_s para el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno a 298K para varios W_0 .

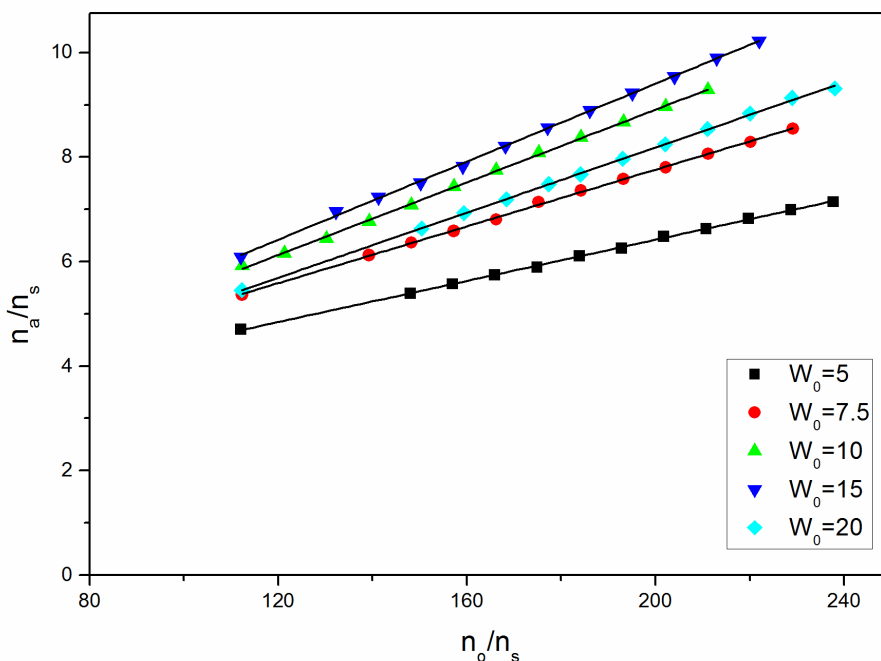


Figura 52. Gráfico de n_a/n_s vs n_o/n_s para el sistema agua/G12-2-12/*n*-pentanol/benceno a 298K para varios W_0 .

Todos los datos obtenidos a partir del ajuste lineal se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. K_d , X_a^i , ΔG^0 , en función del W_0 para el surfactante G12-2-12 en benceno con *n*-pentanol y *n*-octanol como cosurfactante.

<i>n</i> -pentanol				<i>n</i> -octanol		
W_0	K_d	X_a^i	ΔG^0 (Kj/mol)	K_d	X_a^i	ΔG^0_t (Kj/mol)
5	37,0±0.3	0,713±0.024	-8,94±0.02	68,5±0.8	0,779±0.027	-10,47±0.03
7.5	26,5±0.3	0,700±0.033	-8,12±0.03	35,1±0.4	0,762±0.037	-8,82±0.03
10	19,7±0.4	0,661±0.049	-7,38±0.05	24,9±0.2	0,743±0.032	-7,97±0.02
15	18,4±0.4	0,660±0.057	-7,21±0.05	22,6±0.3	0,688±0.061	-7,73±0.03
20	21,9±0.3	0,661±0.040	-7,65±0.04	22,0±0.3	0,636±0.051	-7,66±0.03

Los valores de X_a^i en función del W_0 ha sido graficado en la Figura 53 para su mejor lectura.

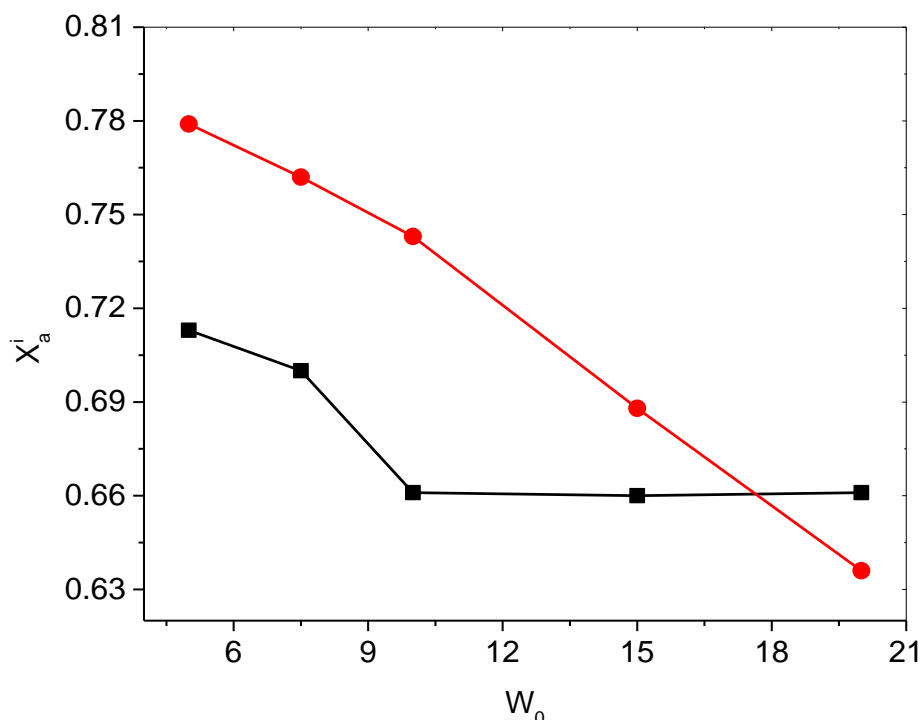


Figura 53. Gráfico de X_a^i para el sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno a 298K para varios W_0 . (■)n-pentanol, (●)n-octanol,

A partir de esos datos es importante remarcar:

- El valor de K_d de los n-alcoholes disminuye drásticamente con el W_0 hasta un valore de $W_0=10$ (de 37 a ~20 para el pentanol y de 68 a ~25 para el octanol) lo que es indicativo de que por debajo de este valor las cabezas polares del surfactante están involucradas en el proceso de hidratación, mientras que a mayor W_0 , el agua puede formar un corazón polar.
- El valor de X_a^i disminuye con el aumento del W_0 , indicando que el n-alcohol está siendo expulsado en la fase externa no polar con el incremento en el contenido acuoso dentro de las micelas inversas. Para n-pentanol la disminución de X_a^i ocurre hasta alcanzar un $W_0 = 10$ para luego mantener un valor constante con el incremento en el contenido de agua. Para n-octanol X_a^i continúa disminuyendo con el W_0 en todo el rango investigado como lo representa la Figura 53. Estos resultados siguen un perfil similar al encontrado utilizando la técnica de DLS.
- Los valores de ΔG^0 indican que el proceso de transferencia de n-alcohol hacia la interfaz micelar es espontaneo para todos los W_0 , revelando la importancia del cosurfactante en la formación de las micelas. El valor de ΔG^0 es mayor para n-octanol que para n-pentanol a todo W_0 indicando que las moléculas de pentanol pueden estabilizar la interfaz micelar más efectivamente que las moléculas de octanol.

III.4. Estudios de Dispersión Estática de Luz (SLS)

Esta técnica es sumamente poderosa para obtener la masa de una micela capaz de dispersar luz. La masa obtenida por esta técnica se denomina “masa molecular calculada como promedio en masa”²⁶³ (M_w del inglés Weight Average Molecular Weight) cuya expresión es

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad \text{Ecuación 64}$$

donde M_i representa el peso molecular de la molécula “i” y N_i representa en número de moléculas que tienen dicha masa. El valor de M_w se ha utilizado históricamente para obtener el peso molecular de polímeros y proteínas¹⁶⁶ y más recientemente, con el avance de las técnicas de filtración, en micelas²⁶⁴ lo que permite conocer es el número de agregación micelar, N_{ag} .

Para un sistema que contiene dos componentes, solvente no polar y el surfactante (sistemas binarios), el procedimiento para obtener este parámetro es bastante simple, siendo necesario conocer el peso molecular del surfactante y el M_w de la micela. Sin embargo, en un sistema que contiene cuatro componentes (sistema cuaternario) conocer el número de moléculas de surfactante formando una micela no es sencillo. Para un sistema micelar compuesto por un disolvente no polar externo, surfactante, co-surfactante y solvente polar situado dentro de las micelas inversas el M_w micelar se puede expresar como la suma de sus componentes constitutivos.

$$M_w = M_{agua} * W_0 * n_s^i + M_{surfactante} * n_s^i + M_{alcohol} * n_a^i \quad \text{Ecuación 65}$$

donde M_{agua} , $M_{surfactante}$ y $M_{alcohol}$ son el peso molecular del agua, surfactante y cosurfactante respectivamente, n_s^i y n_a^i son los moles de surfactante y n-alcohol en la interfase micelar respectivamente. Reemplazando en la Ecuación 65 n_a^i , dado por la expresión de la Ecuación 40 y reordenando, se obtiene la Ecuación 66 de la cual se puede calcular el número de moléculas de surfactante en la interfase (n_s^i) que conforman la micela:

$$n_s^i = \frac{M_w}{M_{agua} * W_0 + M_{surfactante} + M_{alcohol} * \frac{X_a^i}{1-X_a^i}} \quad \text{Ecuación 66}$$

Esto permite relacionar la composición interfacial, el número de agregación y el tamaño micelar.

Las Figuras 54 y 55 muestran el gráfico de $K.C/R$ vs. C para $W_0 = 5$ y $W_0 = 10$ al utilizar n-pentanol como cosurfactante y las Figuras 56 y 57 utilizando n-octanol para $W_0=5$ y $W_0 = 10$ respectivamente.

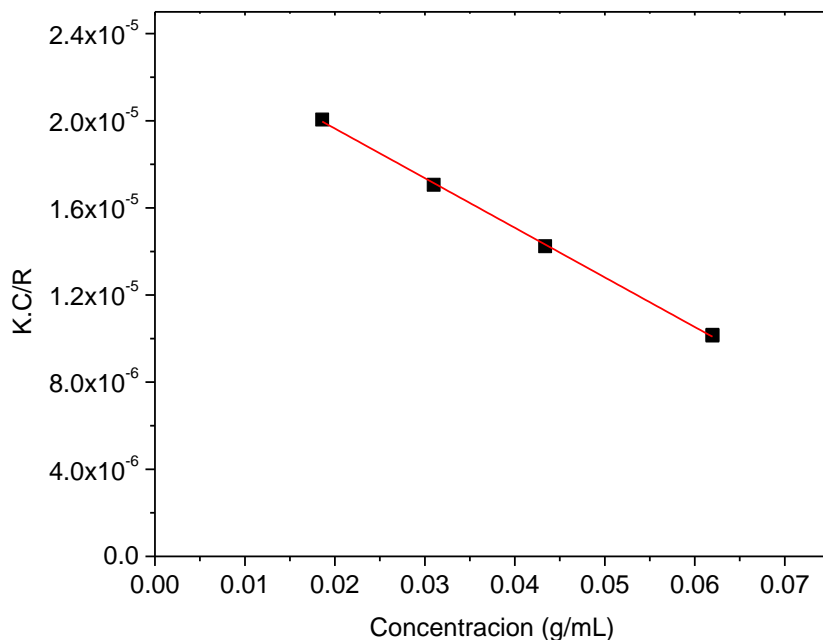


Figura 54. $K.C/R$ vs. C de micelas inversas de G12-2-12 a $W_0 = 5$ utilizando n-pentanol como cosurfactante.

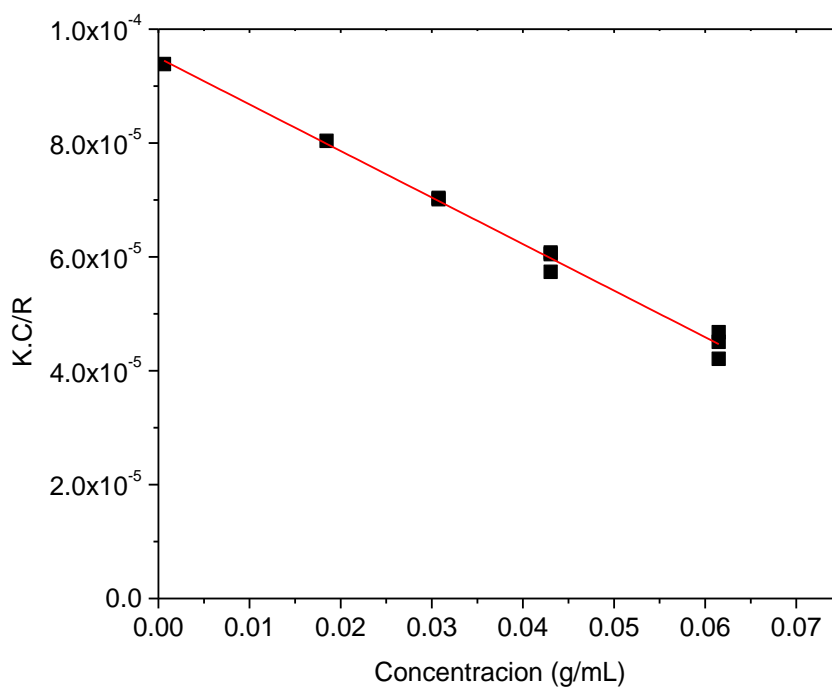


Figura 55. $K.C/R$ vs. C de micelas inversas de G12-2-12 a $W_0 = 10$ utilizando n-pentanol como cosurfactante.

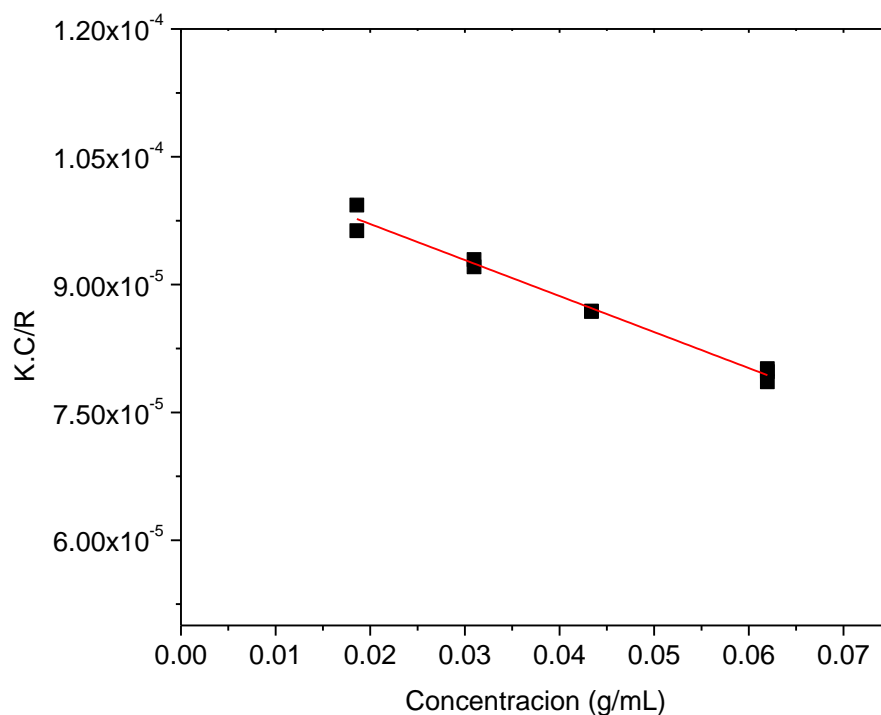


Figura 56. K.C/R vs. C de micelas inversas de G12-2-12 a $W_0 = 5$ utilizando n-octanol como cosurfactante.

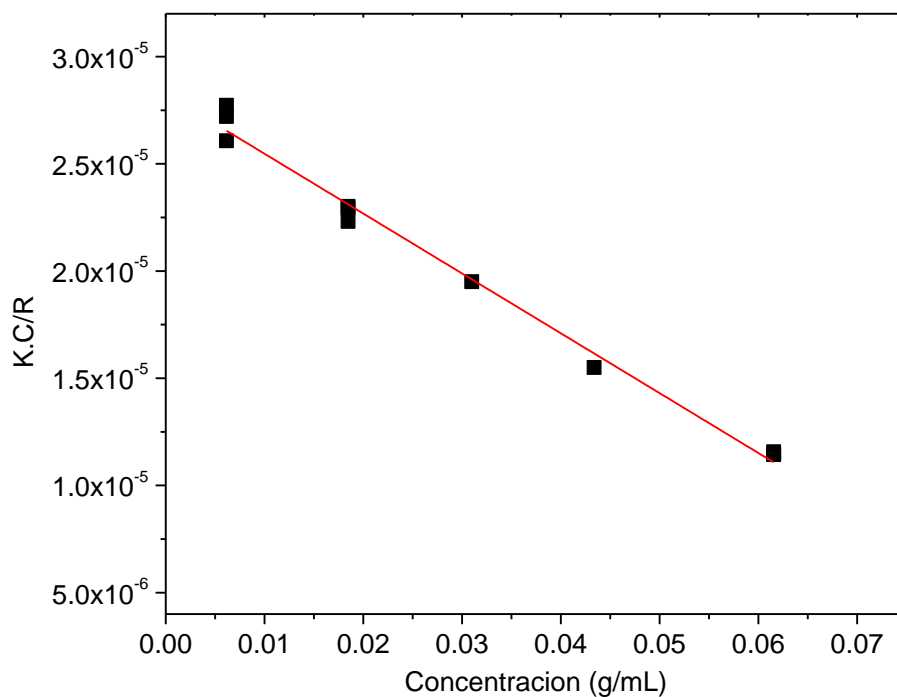


Figura 57. K.C/R vs. C de micelas inversas de G12-2-12 a $W_0 = 10$ utilizando n-octanol como cosurfactante.

A partir de la ordenada al origen utilizando la Ecuación 62 se puede obtener el M_w de las micelas. Por su parte la pendiente de la curva K.C/R vs. C tiene un valor negativo por lo que el valor del segundo coeficiente de virial es negativo, indicativo de una interacción atractiva entre las micelas.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 5. Los valores de N_{ag} obtenidos resultan extremadamente cuando se los compara con otros surfactantes como el AOT que en heptano sin cosurfactante a $W_0 = 6$ presenta un N_{ag} de 56 y a $W_0 = 11$ este valor se incrementa a 100 unidades. Sin embargo cabe recordar que los surfactantes Gemini están compuestos estructuralmente por unidades anfifílicas unidas químicamente por un espaciador. Debido a esto, al compararlos los valores de N_{ag} obtenidos con aquellos correspondientes a surfactantes tradicionales se debe multiplicar por dos el N_{ag} de los surfactantes Gemini para contabilizar todas las unidades anfifílicas que forman la micela. Esto revela una menor cantidad de unidades anfifílicas formando la micela debido a la presencia de un cosurfactante.

Tabla 5. M_w y n_s^i , en función del W_0 para el surfactante G12-2-12 en benceno con *n*-pentanol y *n*-octanol como cosurfactante.

W_0	n-pentanol		n-octanol	
	M_w (g/mol)	n_s^i	M_w (g/mol)	n_s^i
5	10764±38	11,7±0,1	10060±76	9,9±0,1
10	41493±126	42,9±0,2	36630±388	34,9±0,1

Al observar cómo cambia el N_{ag} con el W_0 se observa que para un $W_0 = 5$ las micelas inversas de G12-2-12 presentan un tamaño similar para ambos cosurfactantes. Por su parte para $W_0 = 10$ las micelas inversas en presencia de *n*-pentanol presentan un n_s^i mayor que aquellas con *n*-octanol indicando que las primeras permiten la incorporación de más moléculas de surfactante a menor proporción de *n*-alcohol en la interfaz. Estos resultados son complementario a los resultados obtenidos por DLS indicando que ambos alcoholes cumplen funciones distintas en la interfaz.

III.5. Técnicas no invasivas: FT-IR

III.5.1. Estudio de mezclas de *n*-alcohol: benceno por FT-IR

Con el fin de establecer cuáles son las características de los *n*-alcoholes solubilizados en benceno donde se formarán los sistemas micelares se realizó un estudio sistemático de la banda de estiramiento del grupo OH de los *n*-alcoholes. El espectro FT-

IR de las mezclas n-pentanol:benceno a diferentes fracciones molares de n-pentanol ($X_{\text{n-pentanol}}$) en la región de 3100 a 3700 cm^{-1} (νOH) se muestra en la Figura 58. A bajas $X_{\text{n-pentanol}}$ pueden ser observadas dos bandas: una ubicada cerca de 3600 cm^{-1} y otra en 3490 cm^{-1} . Por su posición y forma la primera banda pertenece a moléculas de n-pentanol disueltas en benceno sin formar ningún enlace de hidrógeno con otras moléculas. La segunda banda pertenece a n-pentanol formando enlaces de hidrógeno con otras moléculas de n-pentanol y por lo tanto apareciendo con una frecuencia más baja y presentando una banda ancha. Cuando $X_{\text{n-pentanol}}$ aumenta las absorbancias de ambas bandas aumentan, sin embargo, la banda que corresponde a las moléculas de n-pentanol formando enlaces de hidrógeno aumenta en ancho lo que indica un aumento en el número de moléculas de n-pentanol implicadas en enlaces de hidrógeno. El mismo experimento se realizó con n-octanol como surfactante y los resultados se muestran en la Figura 59 con resultados similares.

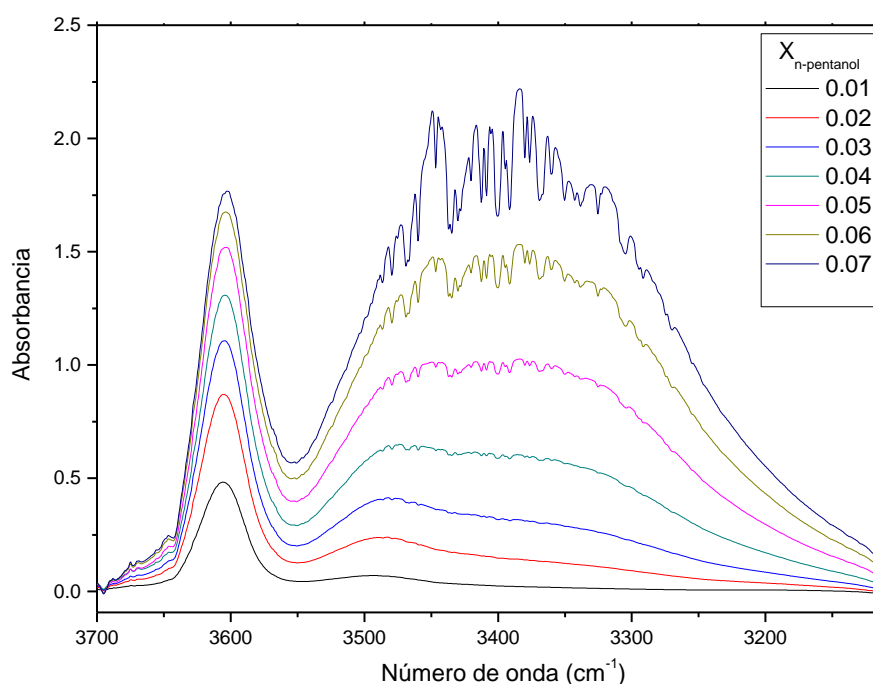


Figura 58. Espectros FT-IR de mezclas n-pentanol/benceno a diferentes $X_{\text{n-pentanol}}$ en la región de 3100–3700 cm^{-1} (νOH).

En este sentido la deconvolución de las vibraciones νOH o νOD de agua monodeuterada (HOD) es extremadamente directa,²⁶⁵ puesto que ambas frecuencias están esencialmente desacopladas, siempre y cuando la cantidad de D_2O agregada sea menor al 10% del total del agua.

La ventaja de utilizar agua monodeuterada ha sido reconocida tanto para la fase acuosa pura como para agua encapsulada en micelas inversas,²⁶⁶⁻²⁶⁹ por lo que los experimentos de FT-IR en la siguiente sección utilizarán la vOD del agua monodeuterada agregada al sistema para obtener información del interior micelar.

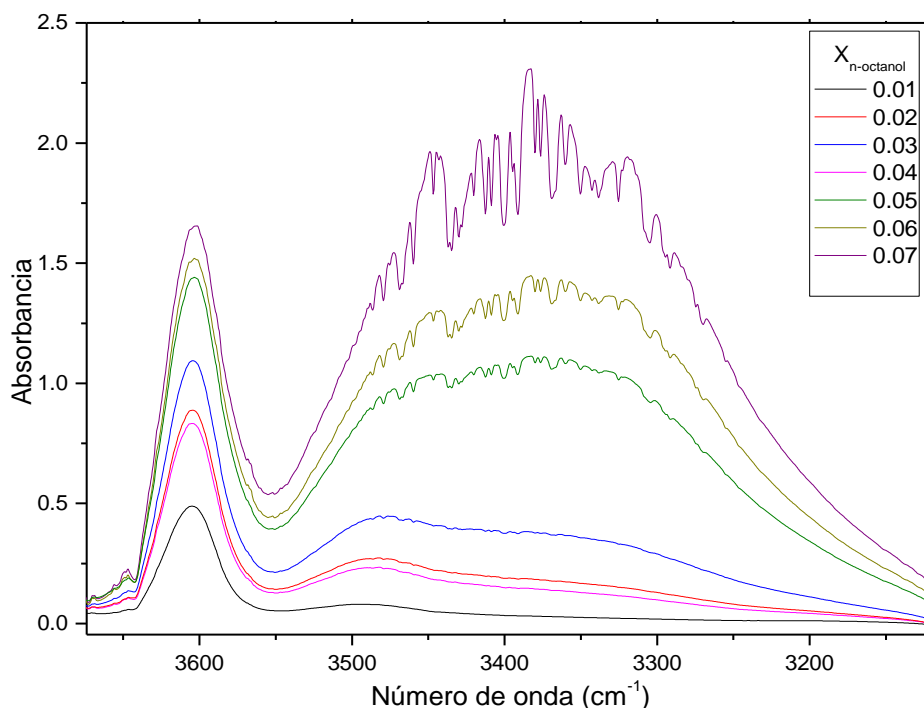


Figura 59. Espectros FT-IR de mezclas n-octanol/benceno a diferentes $X_{n\text{-octanol}}$ en la región de 3100–3700 cm^{-1} (ν_{OH}).

Para una correcta interpretación de los resultados en medio micelares importante caracterizar el medio en el que se van a formar. El benceno saturado con agua monodeuterada muestra una pequeña banda situada a 2674 cm^{-1} con un valor de absorbancia de 0,01 (Figura 60), mientras que el sistema n-pentanol/benceno y n-octanol/benceno saturado de agua muestran esta misma banda a 2664 cm^{-1} (Figura 61). Esto indica que las moléculas de agua aisladas se pueden ubicar en disolventes no polares y proporcionando una señal observable. Por lo tanto estas bandas tienen que ser tomadas en cuenta al analizar el medio micelar. Por otro lado una solución al 10% de agua monodeuterada neta muestra una banda ancha en 2515 cm^{-1} que es ajustada por una función Gaussiana.²⁷⁰

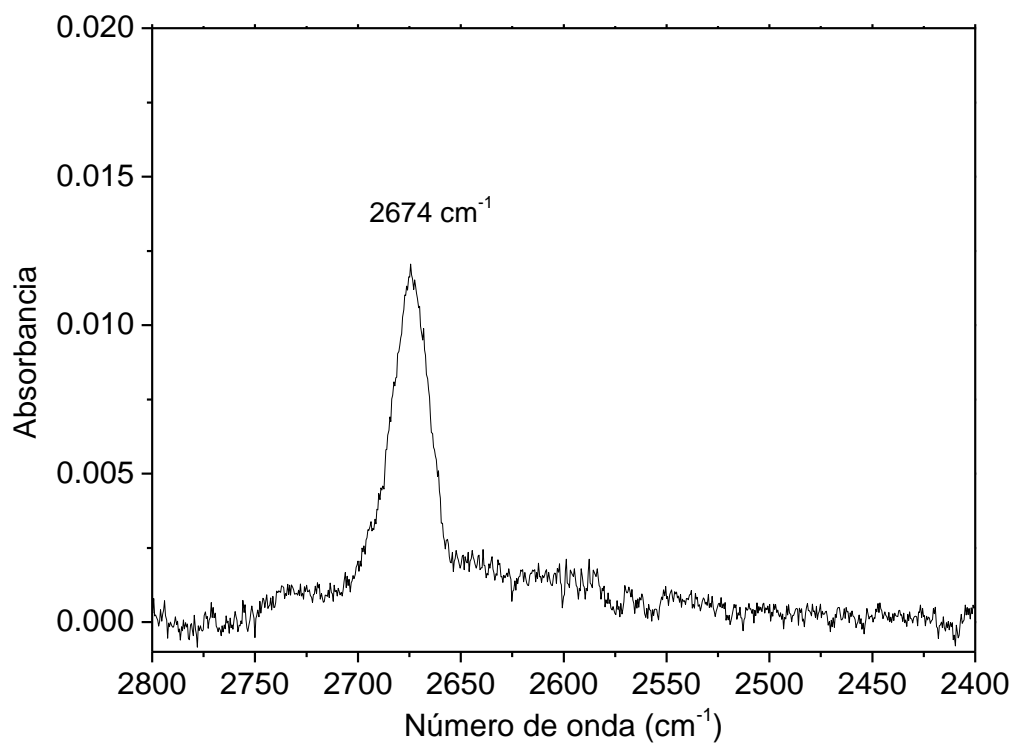


Figura 60. Espectro FT-IR de una solución de benceno saturado con DOH. Región: 2400–2800 cm⁻¹ (ν_{OD}).

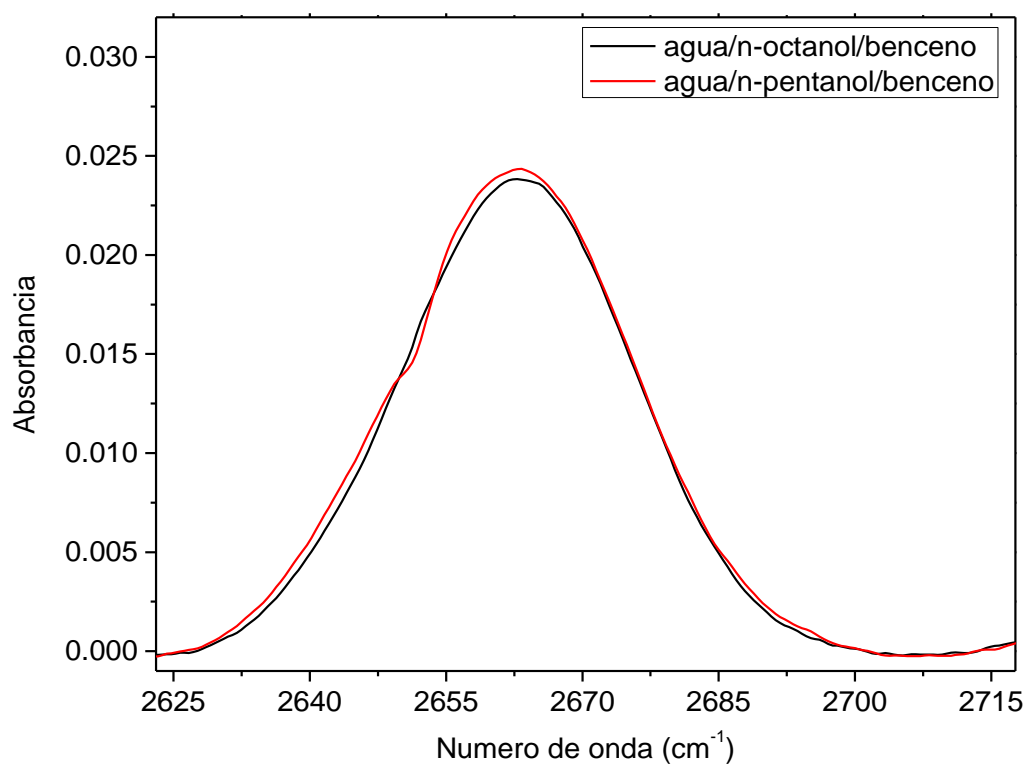


Figura 61. Espectros FT-IR de mezclas n-alcohol:benceno saturadas con DOH. Región: 2600–2700 cm⁻¹ (ν_{OD}).

III.5.2. Estudio de sistemas micelares tradicionales por FT-IR

III.5.2.a. FT-IR de micelas inversas de AOT con el aumento de [AOT] en $W_0=10$

Con el fin de asignar correctamente cada banda del espectro de FT-IR del agua en los sistemas con surfactante G12-2-12, se utilizó primero un surfactante bien conocido para obtener información de agua contenida en una micela inversa.

La Figura 62 muestra los espectros de FT-IR del agua en el interior de las micelas inversas de AOT/benceno al variar la concentración de AOT dejando $W_0=10$ constante en la región de $2300-2800\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}) en donde se encuentran dos bandas: una situada alrededor de 2550 cm^{-1} y la otra situada a 2675 cm^{-1} . Se observa un aumento de la absorbancia de la banda ubicada cerca de 2550 cm^{-1} con el aumento de la concentración del surfactante AOT. Es necesario aclarar que este aumento en la absorbancia no se debe a una variación del W_0 sino que está relacionada con el aumento en la *cantidad total de agua* en el sistema micelar cuando se aumenta la concentración de AOT manteniendo constante el $W_0=10$.

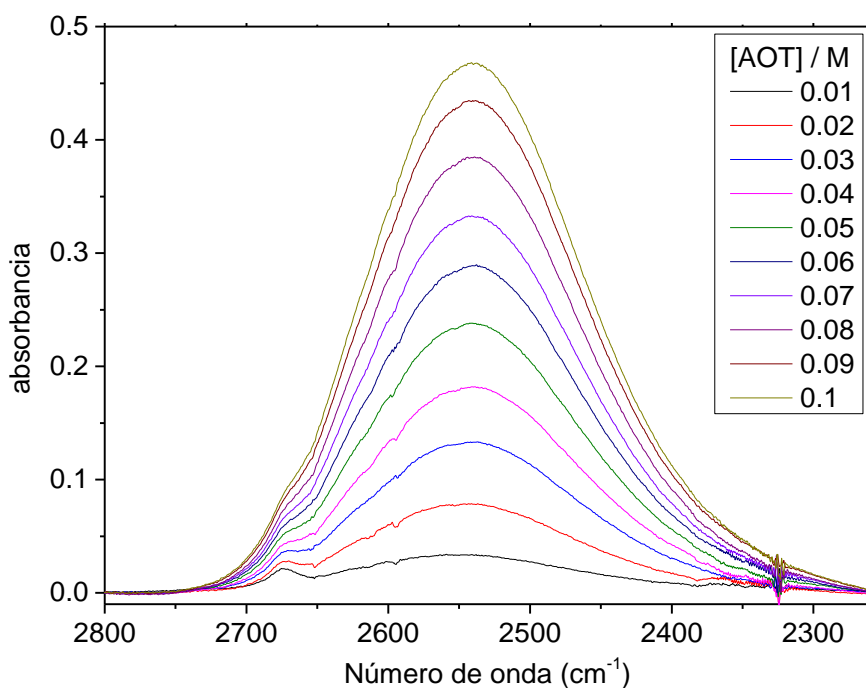


Figura 62. Espectros FT-IR del agua en el sistema micelar de AOT/benceno al variar la concentración de AOT manteniendo constante $W_0=10$. Región $2300-2800\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).

La normalización de los espectros de la Figura 62 se presenta en la Figura 63 donde se observa que la banda situada a 2675 cm^{-1} se transforma en un hombro y luego desaparece a medida que la cantidad total de agua en el sistema aumenta. Esto explica la

razón de que esta pequeña banda no se encuentre en literatura, ya que en los trabajos con agua monodeuterada la concentración de AOT es superior a 0,1 M haciendo que esta banda sea totalmente despreciable en los espectros.

El área de la banda situada a 2675 cm^{-1} al variar la concentración de AOT manteniendo $W_0=10$ se representa gráficamente en la Figura 64. El área no presenta un cambio significativo con el aumento de [AOT] (y por lo tanto la cantidad total de agua) en el sistema, lo que indica que esta banda corresponde a las trazas de agua solubilizados en el disolvente no polar. Esta agua "externa", muestra su estructura de enlaces de hidrógeno totalmente roto, por lo que la frecuencia de estiramiento vOD aparece con mayor número de onda que el agua neta (2515 cm^{-1}).

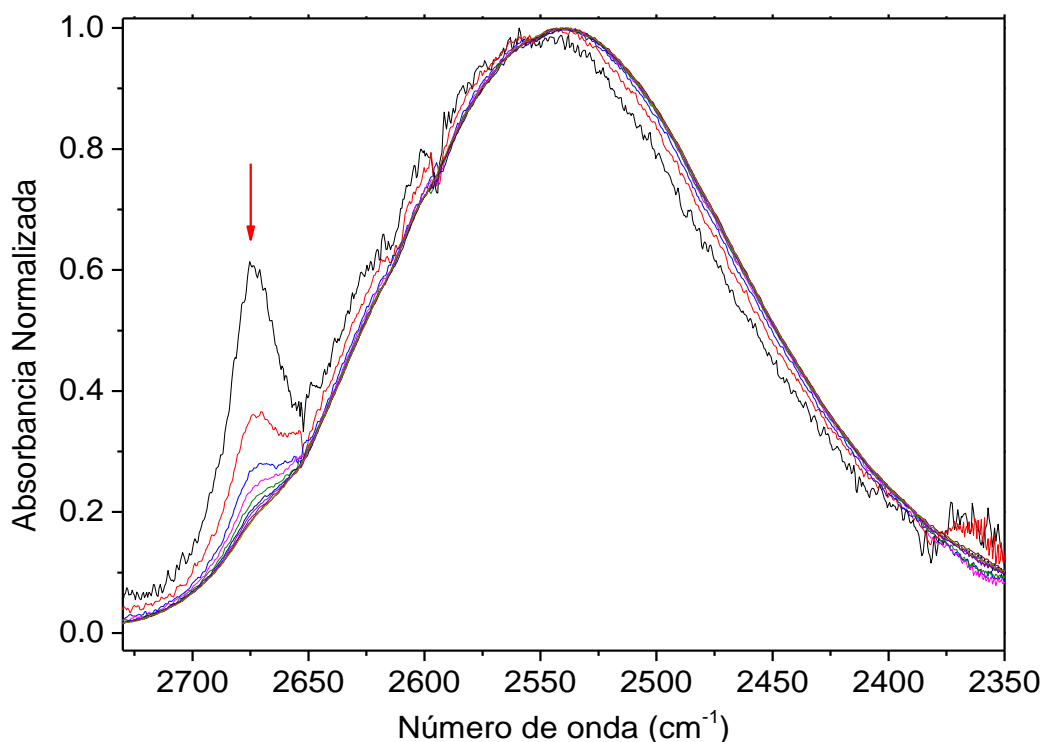


Figura 63. Espectros FT-IR normalizado del agua en el sistema micelar de AOT/benceno al variar la concentración de AOT manteniendo constante $W_0=10$. Región $2300\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).

La variación del área de la banda situada en 2550 cm^{-1} en función de [AOT] se representa gráficamente en la Figura 65 y muestra un aumento lineal con el aumento de la concentración de surfactante en el sistema lo que indica que esta banda corresponde al agua que está encapsulada dentro de las micelas inversas.

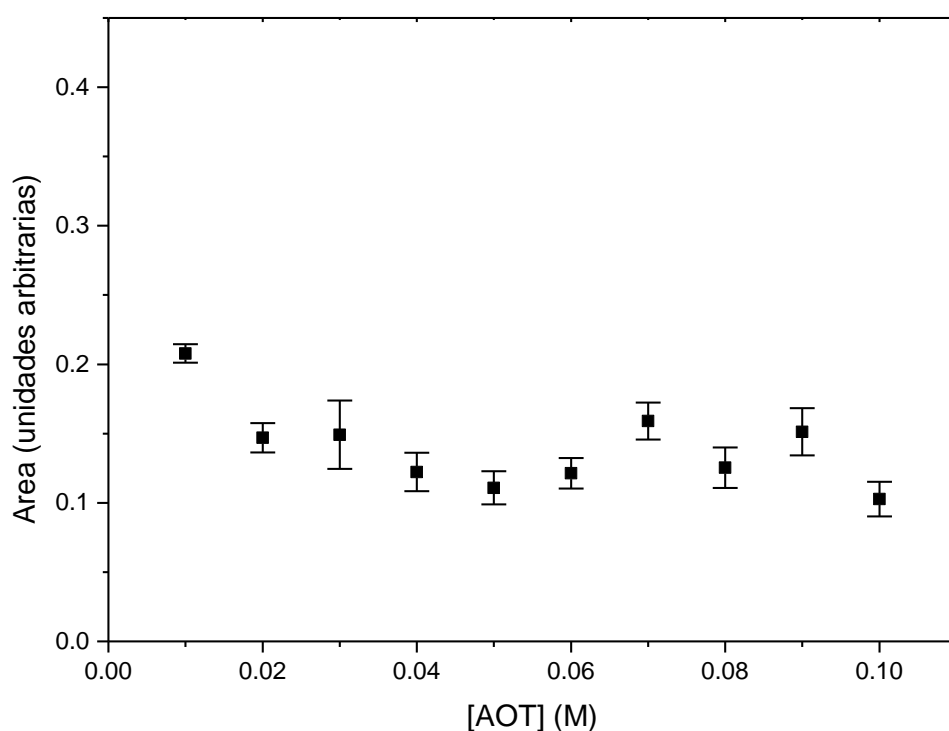


Figura 64. Área de la banda ν_{OD} del agua en el solvente polar externo al variar la concentración de AOT mientras se deja $W_0=10$ constante.

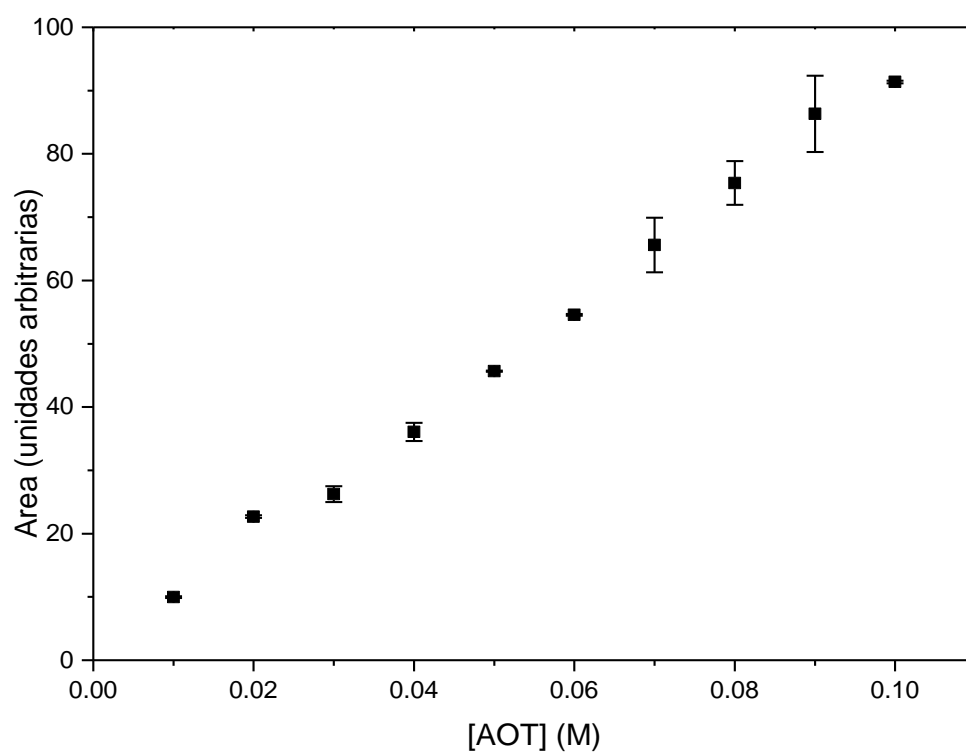


Figura 65. Área de la banda ν_{OD} del agua en el interior de las micelas inversas al variar la concentración de AOT manteniendo el $W_0=10$ constante.

III.5.2.b. FT-IR de micelas inversas de BHDC en la presencia de cosurfactante

Teniendo en cuenta lo complejo de los sistemas micelares inversos, pueden surgir preguntas sobre el efecto de la carga del surfactante y la presencia de cosurfactante sobre las bandas del agua dentro y fuera de la micela inversa. El cloruro de bencil dimetil hexadecil amonio (BHDC) es un surfactante catiónico bien caracterizado que no requiere un cosurfactante para formar micelas inversas.

Se llevaron a cabo experimentos con BHDC en ausencia y presencia de n-pentanol como cosurfactante a baja concentración BHDC para determinar qué efecto tiene la carga del surfactante y la presencia de cosurfactante sobre las bandas del agua dentro y fuera de las micelas inversas catiónicas. El espectro FT-IR de agua monodeuterada en los sistemas agua/BHDC/benceno y agua/BHDC/n-pentanol/benceno con $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$; $[\text{BHDC}]=0,01\text{ M}$ y $W_0=10$ se presentan en la Figura 66.

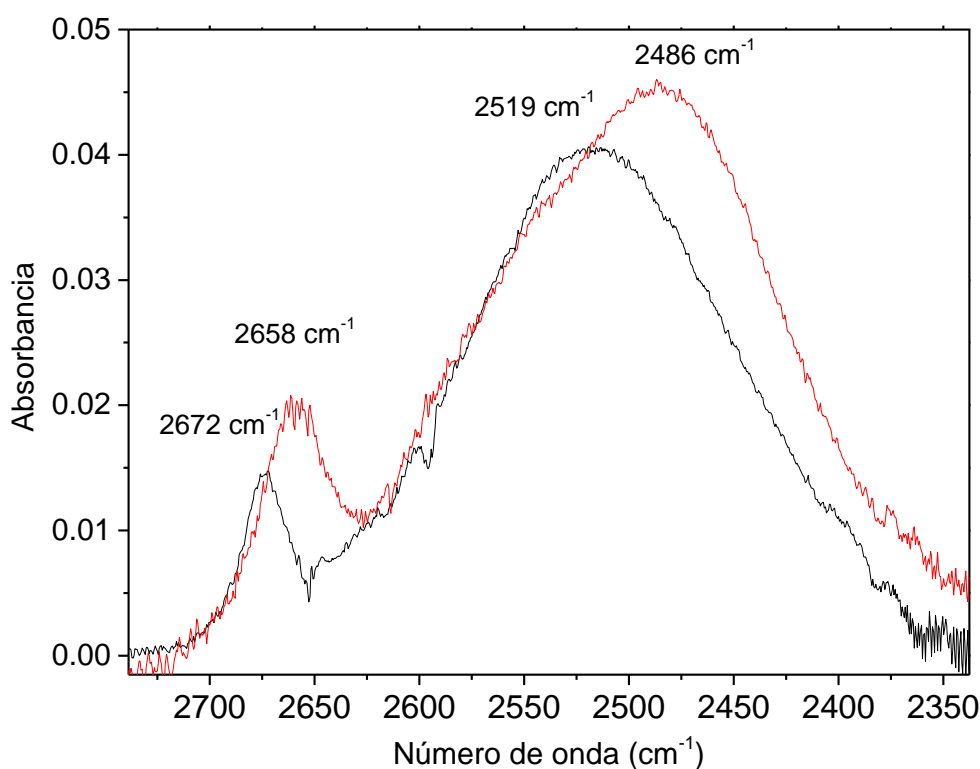


Figura 66. Espectros FT-IR de agua monodeuterada en los sistemas agua/BHDC/benceno (—) y agua/BHDC/n-pentanol/benceno (—) con $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$; $[\text{BHDC}] = 0,01\text{ M}$ y $W_0=10$ en la región $2300\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).

El sistema sin cosurfactante presentados bandas: la primera aparece en 2672 cm^{-1} y la segunda en 2519 cm^{-1} lo que indica una vez más la presencia de agua dentro y fuera de las micelas inversas. Para los sistemas que contienen n-pentanol como cosurfactante se

observan dos bandas: la primera situada en 2658 cm^{-1} y la segunda situada en 2486 cm^{-1} . El desplazamiento hacia números de onda más bajos de la banda correspondiente al agua ubicada en el exterior de las micelas inversas en presencia del n-pentanol puede atribuirse a la interacción por puente de hidrógeno entre el agua y el n-pentanol con la consecuente disminución de la frecuencia del enlace de hidrogeno. Para el agua dentro de las micelas inversas el desplazamiento hacia números de onda inferiores se atribuye a la relajación del de hidrogeno debido a la interacción de las moléculas de agua con el alcohol ubicado en la interfaz micelar, el cual se halla solvatando las cabezas polares del BHDC.

Todos los resultados obtenidos para las concentraciones bajas de BHDC y AOT nos permiten identificar la pequeña banda situada a 2660 cm^{-1} en todos los sistemas de micelas inversas como una pequeña cantidad de agua ubicada fuera de las micelas inversas y su existencia es *intrínseca* a la formación de estos sistemas micelares.

III.5.3. FT-IR de micelas inversas de surfactante Gemini

III.5.3.a. Estudio de la variación de la concentración de G12-2-12 por FT-IR

Los espectros FT-IR del sistema micelar inverso del surfactante G12-2-12 al variar la concentración de surfactante manteniendo W_0 de agua monodeuterada y la concentración de n-alcohol constante se presenta en las Figuras 67 y 68 para el n-pentanol y n-octanol respectivamente. En ambos casos se encontraron dos bandas: una pequeña banda situada a 2664 cm^{-1} y el otra situada alrededor de 2520 cm^{-1} . El área de la banda ν_{OD} proporciona información muy útil para localizar y entender el comportamiento de las moléculas de agua en un sistema de micelas inversas. Para obtener el área de cada banda, se realizó una deconvolución de la señal de FT-IR utilizando una función pseudo-Voigt. Una función pseudo-Voigt corresponde a una combinación lineal de la función Lorenciana y una función Gaussiana y permite determinar la contribución de cada una de estas funciones a la banda considerada.²⁷¹⁻²⁷² Esto es de especial importancia porque los picos Gaussianos ocurren en sistemas inhomogéneos (gobernados por el ensanchamiento inhomogéneo) mientras que los picos Lorencianos ocurren en sistemas altamente homogéneos.²⁷³ Ajustar una señal con una contribución Gaussiana del 99% con una función Voigt es idéntico a analizarla con una función Gaussiana, pero se obtiene un valor más correcto del área. Los resultados del ajuste de las bandas FT-IR del agua monodeuterada en los sistemas micelares inversos de G12-2-12 utilizando una función

Voigt mostraron una contribución de la función Gaussiana mayor al 99%, como es de esperarse para un sistema dinámico como las micelas.

La Figura 69 muestra la variación de las áreas de las señales FT-IR para los sistemas agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno y agua/G12-2-12/n-octanol/benceno ambos a $W_0=10$, a medida que aumenta la concentración del surfactante. El área de la banda de 2664 cm^{-1} no muestra incremento y tampoco presenta cambio en su máximo al variarla concentración de G12-2-12, y por lo tanto la cantidad total de agua, en el sistema. El área que corresponde a la banda situada alrededor de 2500 cm^{-1} exhibe un aumento lineal de su área con la concentración de G12-2-12 para ambos cosurfactantes utilizados. Estos resultados sugieren que la primera banda puede ser asignada al agua solubilizada en el medio externo y la segunda corresponde al agua encapsulada dentro de la micela inversa.

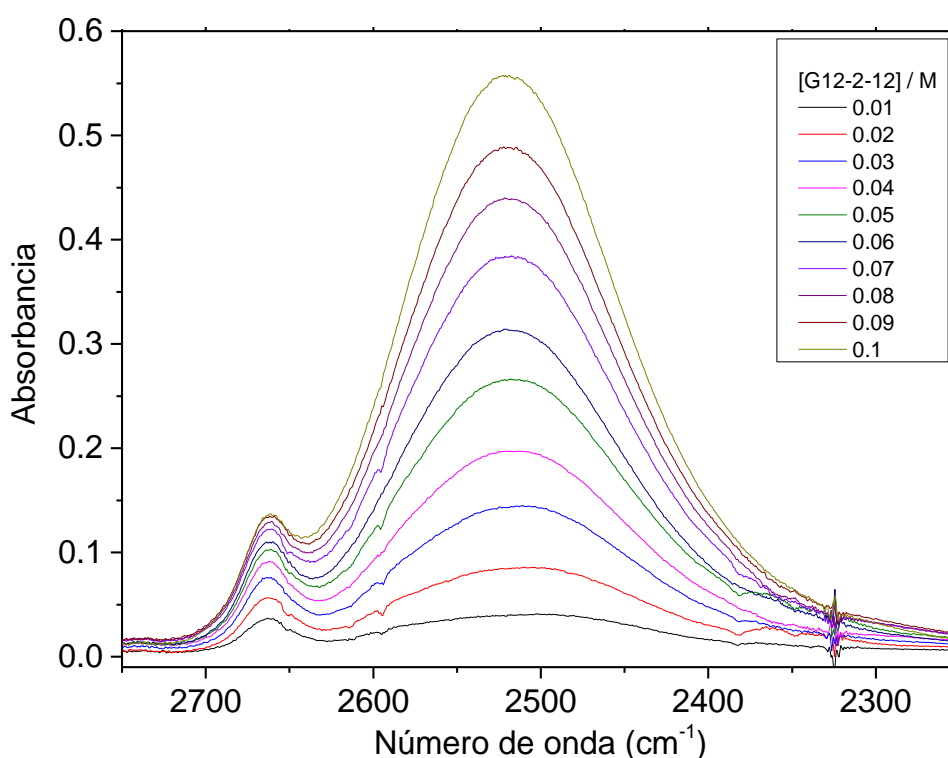


Figura 67. Espectros FT-IR del DOH en el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno al variar la concentración de G12-2-12 con $W_0=10$ constante. $[\text{n-pentanol}]=0,7\text{ M}$. Región: $2300\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).

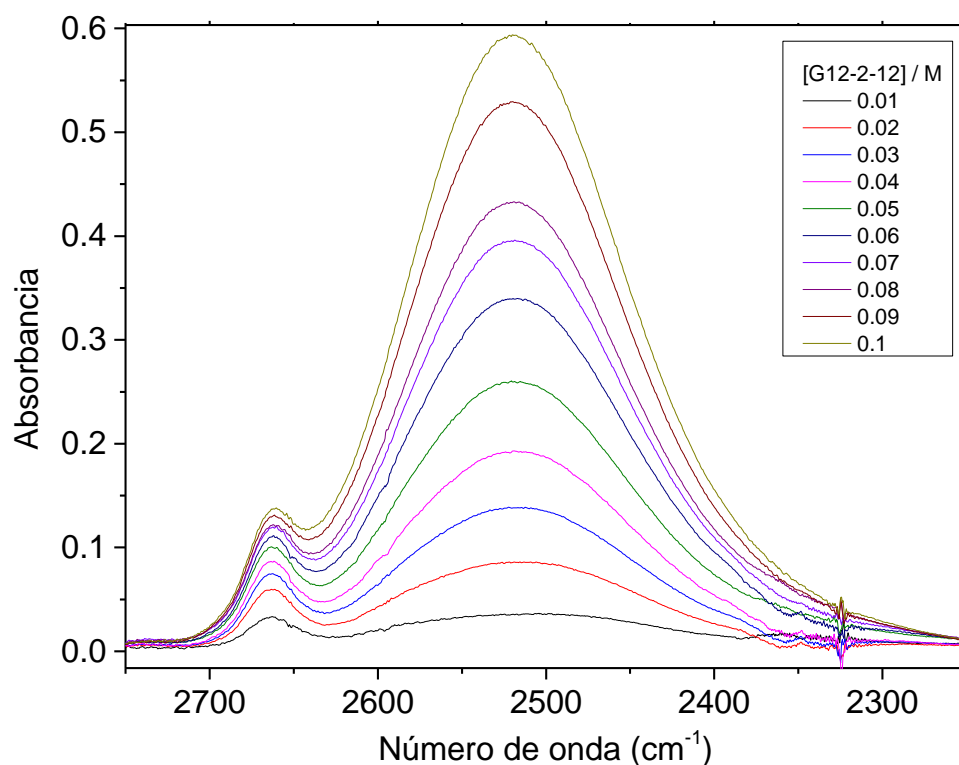


Figura 68. Espectros FT-IR del DOH en el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno al variar la concentración de G12-2-12 con $W_0=10$ constante. $[n\text{-octanol}]=0,7$ M. Región: $2300\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).

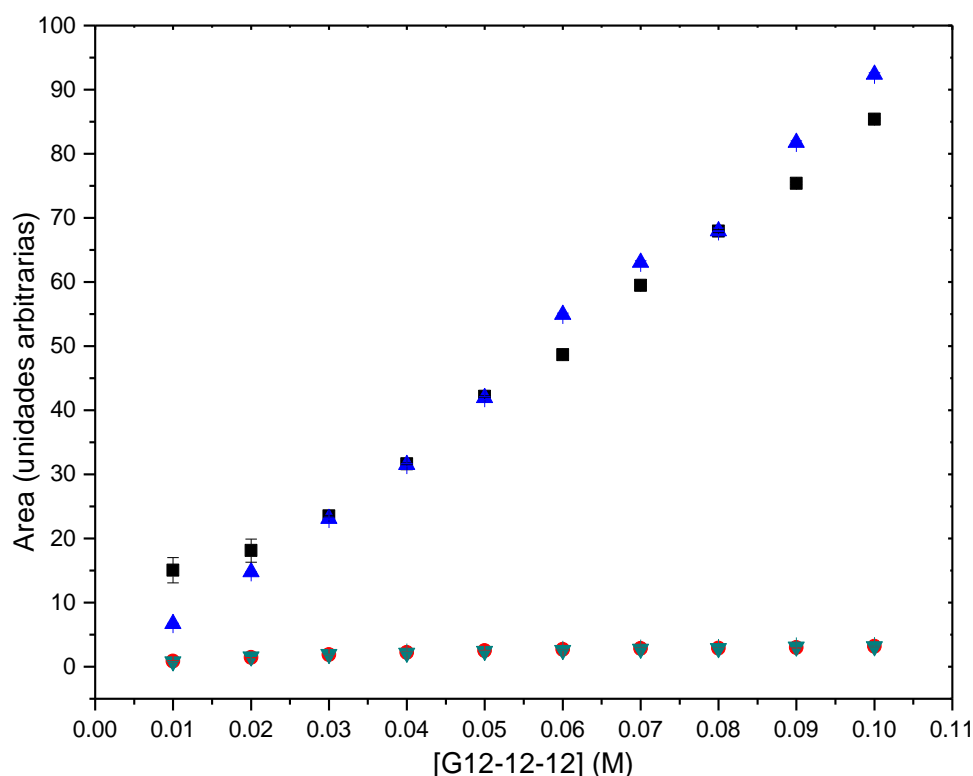


Figura 69. Área de las bandas ν_{OD} del agua monodeuterada al variar $[G12\text{-}2\text{-}12]$ manteniendo $W_0=10$ constante en el sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno. Agua dentro de la micela inversa (2500 cm^{-1}) = (■) n-pentanol; (▲) n-octanol; Agua fuera de la micela inversa (2663 cm^{-1}) = (▼) n-octanol; (●) n-pentanol.

En la Figura 70 se grafica el número de onda de la banda del agua encapsulada en función de la concentración de surfactante. Cuando se utiliza n-pentanol el cambio del máximo de la banda se produce de una manera continua creciendo de 2502 a 2522 cm^{-1} cuando la concentración de G12-2-12 aumenta de 0,01 M a 0,1 M. Por su parte al utilizar n-octanol la banda muestra un aumento abrupto de 2504 cm^{-1} a 2520 cm^{-1} cuando la concentración de surfactante se varía de 0,01 M a 0,03 M, manteniéndose luego constante con el posterior aumento en la concentración.

Es interesante destacar el hecho de que la posición de la banda del agua encapsulada varíe con la concentración de surfactante. Esto es indicativo de un cambio en la composición interfacial con la concentración. Así mismo es importante remarcar que un aumento en la *concentración* de surfactante, manteniendo constante la concentración total de n-alcohol, puede producir una disminución en la proporción *relativa* de n-alcohol a surfactante. Así, la cantidad de cosurfactante en la interfaz micelar cambia causando la disminución relativa de n-alcohol en la interfaz lo que produce que la micela necesite de agua para hidratar y estabilizar la misma.²⁷⁴⁻²⁷⁶

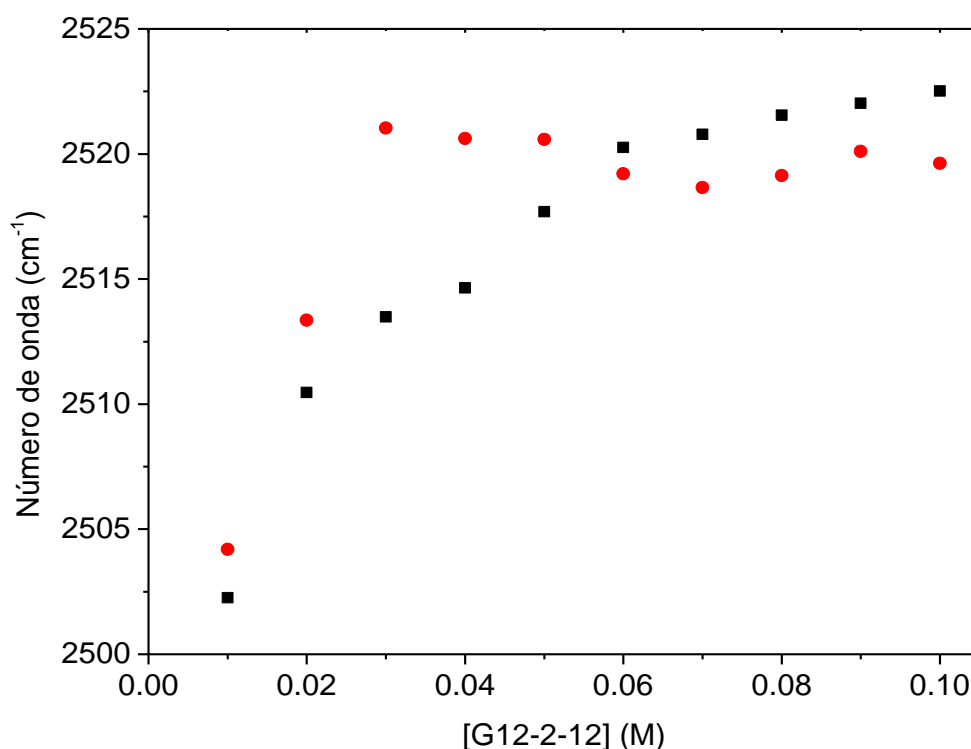


Figura 70. Variación del máximo de la banda ν_{OD} del agua en el interior de las micelas inversas al variar la concentración G12-2-12 manteniendo $W_0=10$ y $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M constante. (■) G12-2-12/n-pentanol, (●) G12-2-12/n-octanol.

A su vez resulta significativo que la banda muestre dos comportamientos diferentes cuando n-pentanol y n-octanol se utilizan como cosurfactante. Una manera de explicar estos resultados es considerar que el n-pentanol y n-octanol se encuentran en regiones ligeramente diferentes en la interfaz micelar. El n-octanol (cadena hidrocarbonada larga) se localiza en la interfaz, cerca de las colas hidrocarbonadas del surfactante aumentando las interacciones entre las cabezas polares de los surfactantes interfaciales con agua dentro de micelas inversas. Por otro lado, la cadena hidrocarbonada corta de n-pentanol permite que el alcohol se sitúe en la interfaz cerca del núcleo polar y al disminuir la concentración relativa de n-pentanol, tanto el agua como el n-pentanol serían los responsables de hidratar la cabeza polar del surfactante.²⁷⁷

III.5.3.b. Estudio de la variación del W_0 en micelas de G12-2-12 por FT-IR

Se realizaron experiencias de variando el W_0 manteniendo constante la concentración de surfactante. Estos experimentos se realizan con G12-2-12 y DTAB como surfactante, empleando tanto n-pentanol como n-octanol como cosurfactantes siguiendo a través de FT-IR la banda de estiramiento ν_{OD} del agua monodeuterada en el sistema micelar. Los resultados se muestran en las Figuras 71, 72, 73 y 74 para los sistemas G12-2-12/n-pentanol, G12-2-12/n-octanol, DTAB/n-pentanol y DTAB/n-octanol respectivamente en medio de benceno.

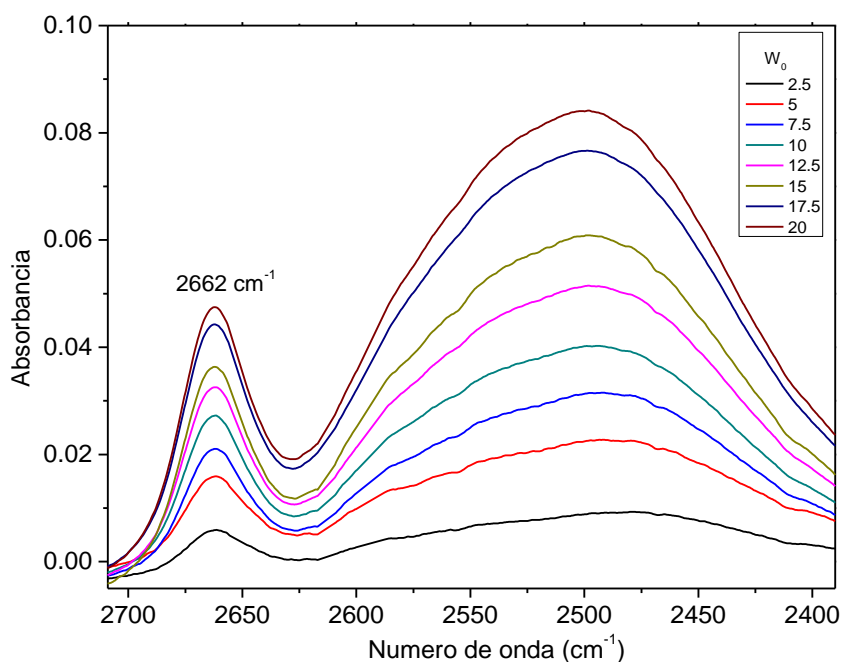


Figura 71. Espectros FT-IR de DOH al variar el W_0 en el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $[n\text{-alcohol}]=0,7\text{ M}$; $[G12-2-12]=0,01\text{ M}$. Región $2400\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).

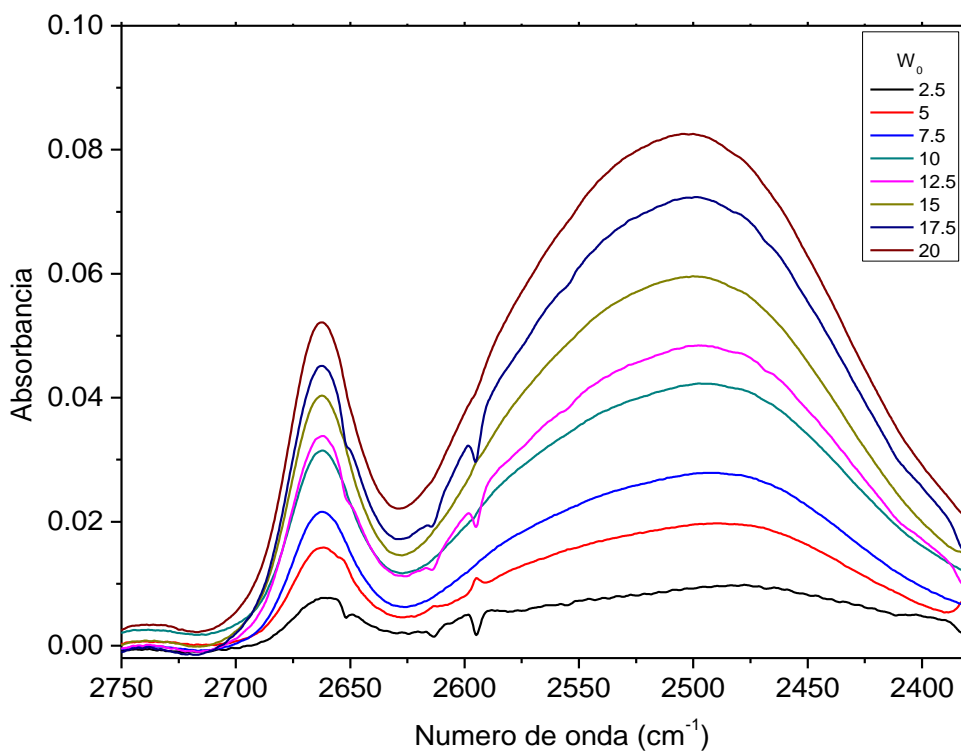


Figura 72. Espectros FT-IR de DOH al variar el W_0 en el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $[n\text{-alcohol}]=0,7\text{ M}$; $[G12-2-12]=0,01\text{ M}$. Región $2400\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).

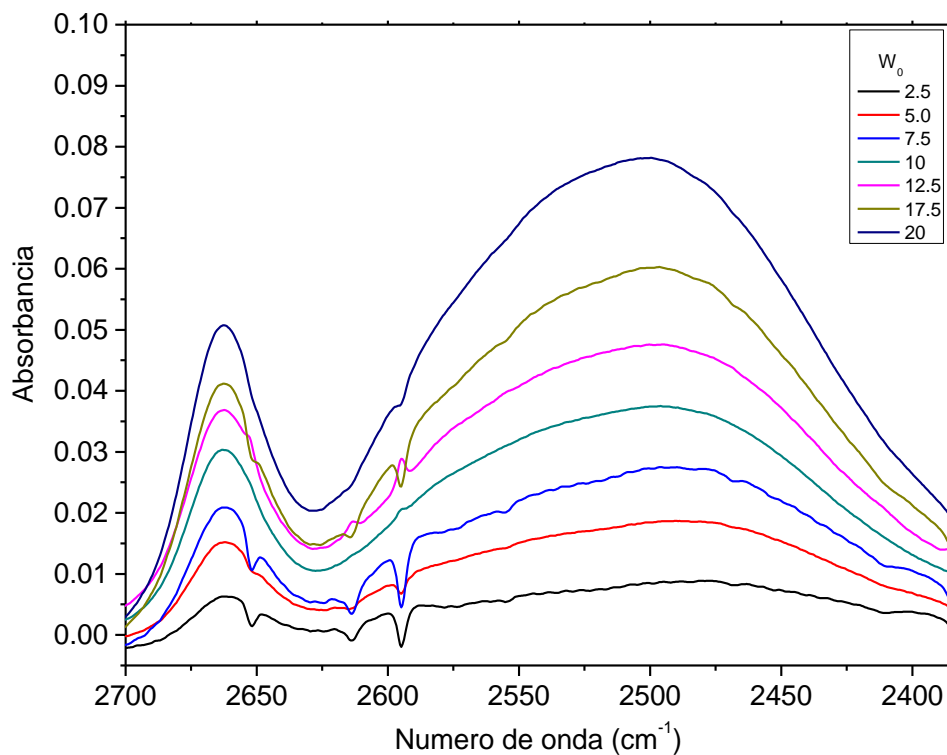


Figura 73. Espectros FT-IR de DOH al variar el W_0 en el sistema agua/DTAB/n-pentanol/benceno. $[n\text{-alcohol}]=0,7\text{ M}$; $[G12-2-12]=0,01\text{ M}$. Región $2400\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).

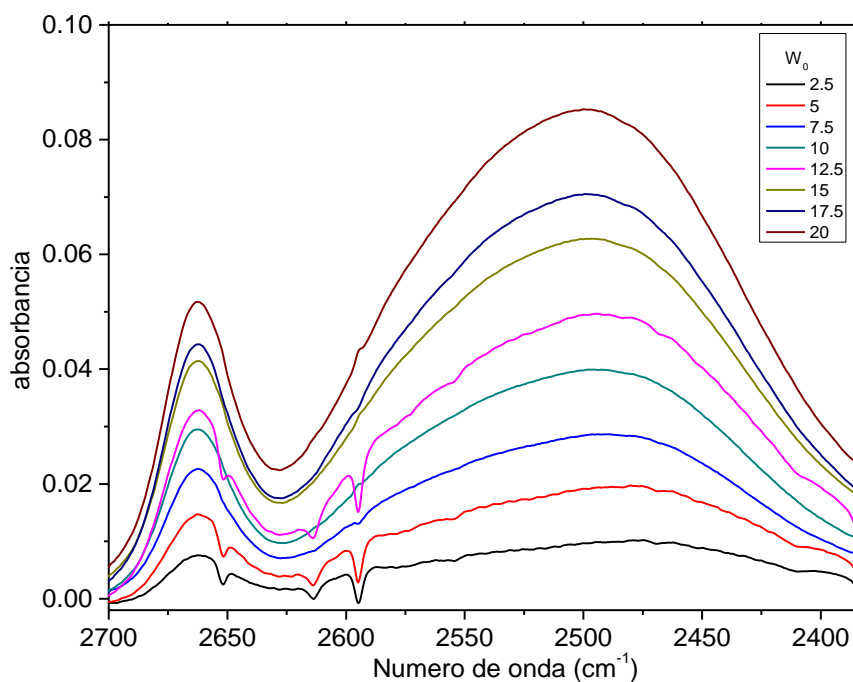


Figura 74. Espectros FT-IR de DOH al variar el W_0 en el sistema agua/DTAB/n-octanol/benceno. $[n\text{-alcohol}]=0,7\text{ M}$; $[G12\text{-}2\text{-}12]=0,01\text{ M}$. Región $2400\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ (ν_{OD}).

La variación de la cantidad de agua a una concentración constante de surfactante produce un aumento en la absorbancia del pico situado cerca de 2500 cm^{-1} lo que indica que el agua se ha encapsulado en el interior de las micelas inversa formando un corazón polar acuoso.

En las Figuras 75 y 76 se representa la variación del número de onda del máximo de la banda correspondiente al agua encapsulada (ν_{OD}) en función del W_0 para G12-2-12/cosurfactante y DTAB/cosurfactante respectivamente. En dichas figuras se observa un desplazamiento hacia frecuencias más altas con el aumento de W_0 en todos los sistemas estudiados. Este comportamiento indica que el agua dentro de la micela inversa se encuentra hidratando la interfaz micelar a W_0 bajos, muy probablemente a través del par de electrones no enlazantes del oxígeno²⁷⁸ lo que conlleva a un aumento en la capacidad donora de hidrógeno por parte del agua²⁷⁹ como se observó mediante la molécula prueba QB. Esto produciría una disminución del número de onda del enlace puente de hidrógeno del agua apareciendo las señales a números de onda más bajos que el agua neta. Al aumentar el W_0 el agua añadida solvata la interfaz y puede comenzar a formar un corazón acuoso acercando la frecuencia de la banda al valor del agua neta.

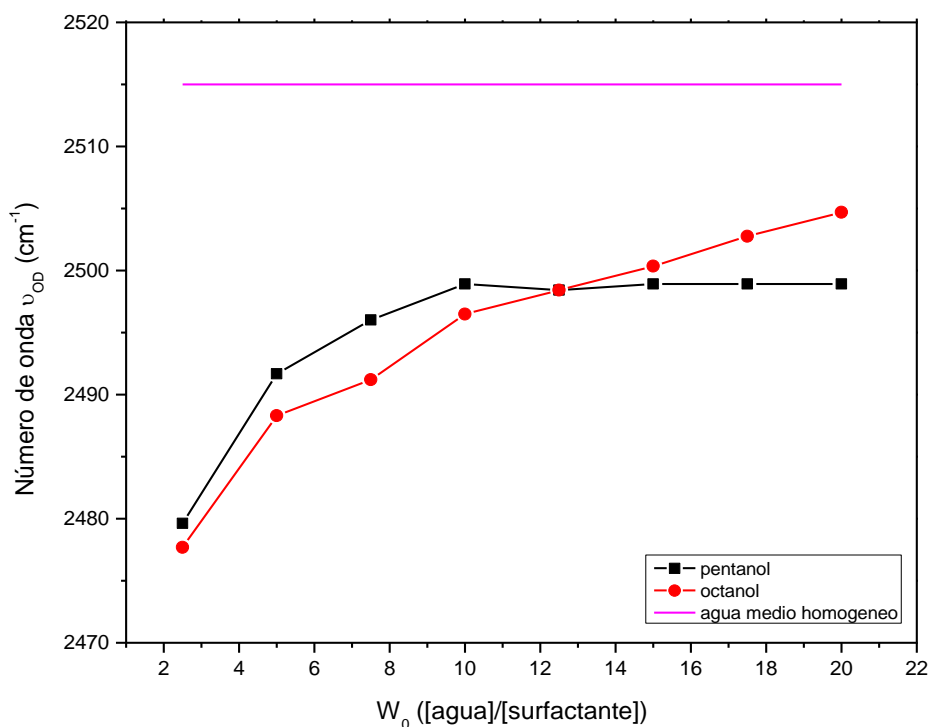


Figura 75. Máximos de la banda ν_{OD} del agua en el interior de la micela inversa al variar el W_0 (■) G12-2-12/n-pentanol; (●) G12-2-12/ n-octanol; (---) agua neta.

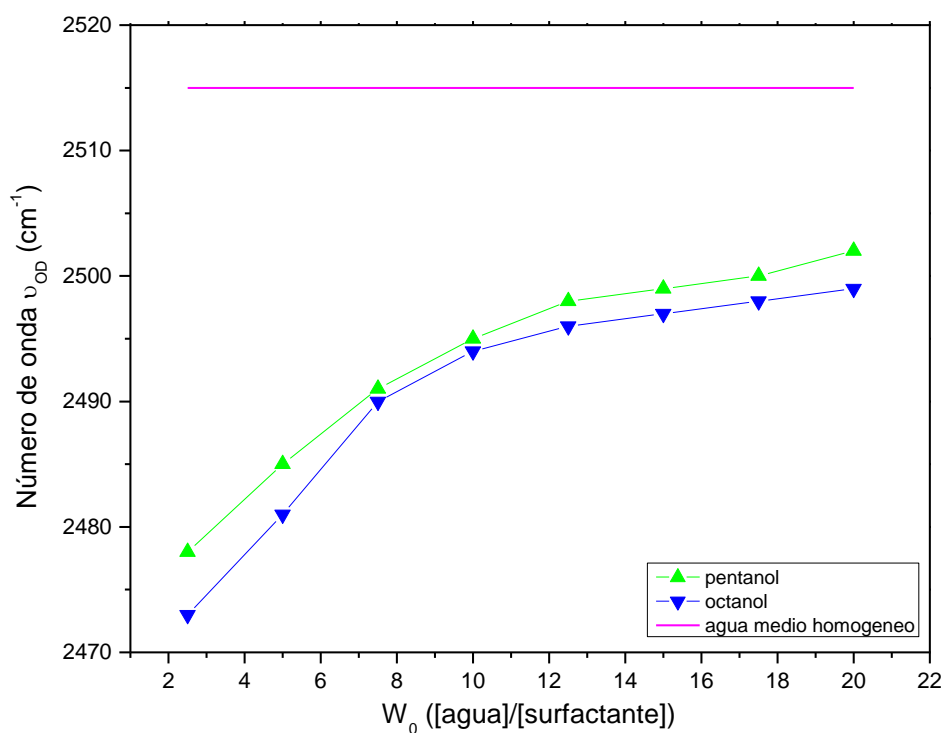


Figura 76. Máximos de la banda ν_{OD} del agua en el interior de la micela inversa al variar el W_0 (▲) DTAB/n-pentanol; (▼) DTAB/n-octanol; (---) agua neta.

Resulta interesante que la frecuencia del enlace ν_{OD} se halla siempre por debajo del valor del agua neta indicando que la interfaz catiónica tiene un fuerte efecto sobre el agua encapsulada, impidiendo que se forme completamente un corazón polar acuoso con características de agua neta incluso a W_0 altos. Por otra parte los sistemas micelares con DTAB muestran un ligero cambio de pendiente a $W_0=10$ indicando que es hasta este W_0 la interfaz de la micela inversa es hidratada por las moléculas de agua añadidas y después de ese punto el agua comienza a formar un núcleo acuoso que aun interactúa con la interfaz.

Al comparar G12-2-12/n-octanol/benceno con DTAB/n-octanol/benceno puede observarse que la banda ν_{OD} para el G12-2-12 se halla a frecuencias más altas que para el DTAB indicando un aumento en la fuerza del enlace de hidrógeno del agua encapsulada en presencia del surfactante Gemini respecto de su monómero. Por otro lado, el sistema G12-2-12/n-pentanol/benceno presenta un comportamiento interesante. El incremento en la cantidad de agua produce un cambio en el máximo de la banda ν_{OD} de 2480 cm^{-1} a 2497 cm^{-1} hasta $W_0=10$ y el posterior incremento del W_0 no produce ningún corrimiento en la posición de la banda indicando que luego de producirse la hidratación de la interfaz G12-2-12/pentanol el estado del agua en el interior micelar permanece constante.

A través de los experimentos de DLS sobre este sistema se había propuesto que para $W_0 < 10$ las micelas crecían rápidamente a través de la hidratación de la interfaz y para $W_0 > 10$ el agua añadida ya no modificaba la interfaz micelar sino que producía un corazón polar acuoso que no interactuaba con la interfaz. Para el sistema de G12-2-12/n-pentanol/benceno se revela un comportamiento coincidente entre los experimentos de DLS y FT-IR, donde el crecimiento de las micelas inversas está totalmente controlado por la interacción de agua en la interfaz dictada por la longitud de la cadena de hidrocarburo del cosurfactante utilizado.

Pese a todas las ventajas que presenta el estudio de las micelas inversas utilizando la técnica de FT-IR sobre el uso de moléculas prueba, resultó imposible observar los picos en el infrarrojo correspondientes a los surfactantes. Esto se debe a que, aquellas bandas suficientemente intensas para obtener una señal sensible a los cambios en el interior micelar se ubican en zonas donde tanto el solvente (benceno) como el cosurfactante (n-alcohol) absorben en el IR. Esto resultó en la imposibilidad de obtener información sobre el efecto de la micelización sobre el surfactante. Para superar estas limitaciones hicimos uso de la técnica de ^1H -RMN donde el surfactante G12-2-12 presenta hidrógenos localizados en una región específica, apareciendo lejos del solvente y del cosurfactante.

III.6. Técnicas no invasivas: ^1H -RMN

III.6.1. Estudio de mezclas den-alcohol:benceno por ^1H -RMN

Al igual que con la técnica de FT-IR resulta sumamente importante conocer el comportamiento de los n-alcoholes en el medio homogéneo para luego realizar un correcto análisis de los resultados en medio micelar. Los espectros de los n-alcoholes estudiados disueltos en benceno no se encuentran en bibliografía siendo sumamente importante conocer la localización de cada pico antes de emprender un análisis del medio micelar. Por ello se realizaron espectros ^1H -RMN de las mezclas n-pentanol/benceno y n-octanol/benceno para localizar en qué región aparecen los picos de los cosurfactantes. Los espectros de ^1H -RMN de las mezclas n-pentanol (0,7 M)/benceno y n-octanol (0,7 M)/benceno se muestran en las Figuras 77 y 78 respectivamente.

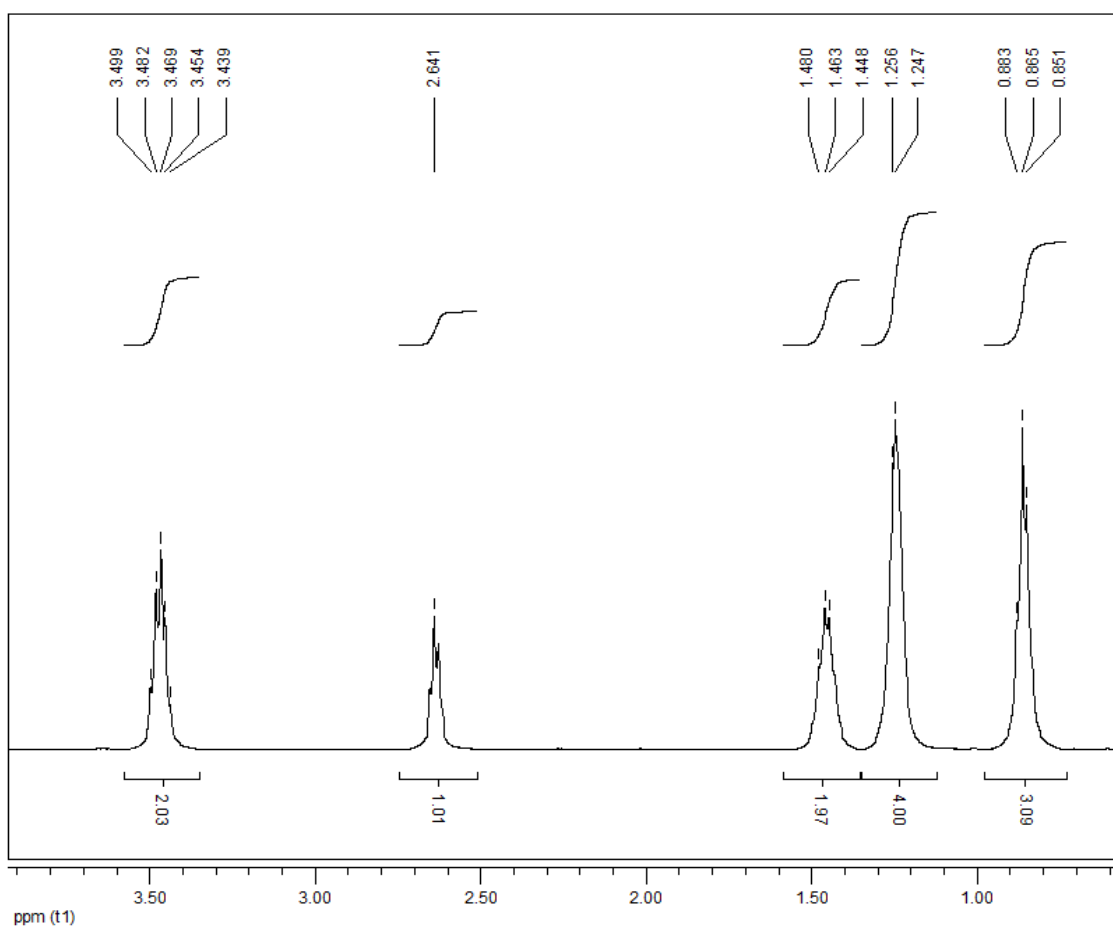


Figura 77. Espectro ^1H -RMN de la solución 0,7 M de n-pentanol en benceno.

Considerando que a través de la técnica de FT-IR se observó que el solvente externo posee la capacidad de solvatar pequeñas cantidades de agua se tomó un espectro de ^1H -RMN a las mezclas n-pentanol/benceno y n-octanol/benceno agregándole una pequeña cantidad de agua asegurándose que el sistema permanezca ópticamente claro con el objetivo de determinar cuál es el efecto que esta pequeña cantidad de agua solubilizada ejerce sobre el sistema y si es posible localizar su posición en el espectro para distinguirla correctamente del agua encapsulada en el interior de la micela. Desafortunadamente no se detectó el pico correspondiente al agua, probablemente debido al rápido intercambio protónico entre el agua y los n-alcoholes que hace imposible obtener la señal.

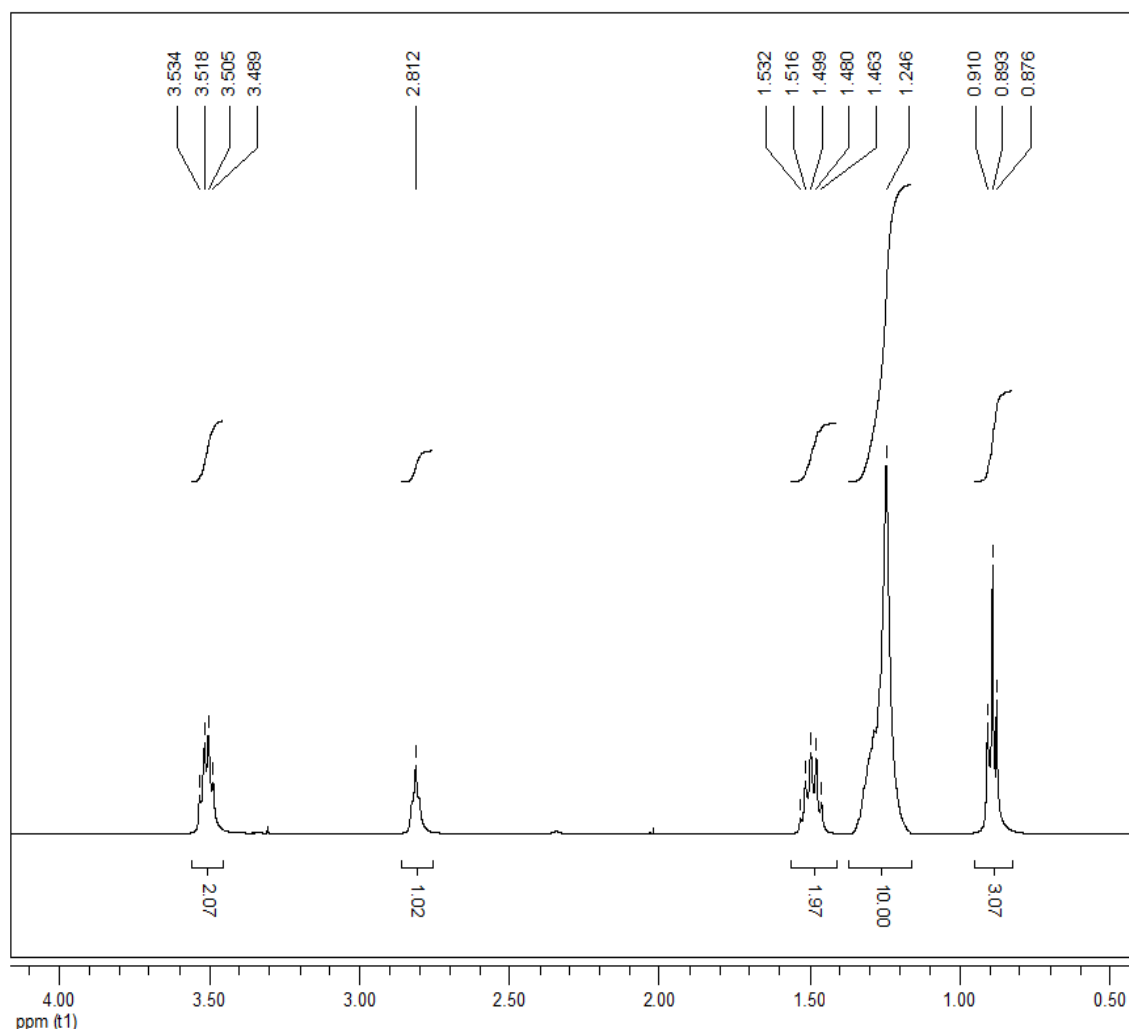


Figura 78. Espectro ^1H -RMN de la solución 0,7 M de n-octanol en benceno.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6 y Tabla 7. La señal de ^1H -RMN de los hidrógenos de los n-alcoholes en cloroformo deuterado fueron tomados de bibliografía²⁸⁰ para ser utilizados como referencia.

Tabla 6. Desplazamiento químico de los protones de n-pentanol en cloroformo deuterado, benceno y benceno con una pequeña cantidad de agua.

H asignado	δ (ppm) cloroformo	δ (ppm) benceno	δ (ppm) benceno con H_2O
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	3.596	3.469	3.478
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	3.05	2.641	2.742
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1.558	1.499	1.465
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1.32-1.34	1.252	1.250
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	0.910	0.865	0.864

Tabla 7. Desplazamiento químico de los protones de n-octanol en cloroformo deuterado, benceno y benceno con una pequeña cantidad de agua.

H asignado	δ (ppm) cloroformo	δ (ppm) benceno	δ (ppm) benceno con H_2O
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$	3.604	3.512	3.518
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$	2.40	2.812	2.912
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$	1.55 -1.48	1.499	1.502
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$	1.29	1.246	1.256
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$	0.884	0.893	0.893

Se puede apreciar en las Tablas 6 y 7 un pequeño corrimiento de la posición del pico del n-alcohol para ambos cosurfactantes siendo para el n-pentanol de 2,641 ppm a 2,742 ppm y para el n-octanol de 2,812 ppm a 2,912 ppm indicando en ambos casos que la adición de una pequeña cantidad de agua produce un corrimiento del pico de OH a campos más bajos causando una pequeña desprotección de los protones del n-alcohol.

III.6.2. Estudio del medio micelar por ^1H -RMN

En las Figuras 79 y 80 se pueden observar los espectros de ^1H -RMN de los sistemas agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno y agua/G12-2-12/n-octanol/benceno, respectivamente para $[\text{G12-2-12}]=0,1\text{ M}$ y $[\text{n-álcohol}]=0,7\text{ M}$ cuando se varía el W_0 . Es necesario resaltar que todas las muestras presentan un pico a 4.7 ppm correspondiente al capilar cargado con agua deuterada utilizado en el experimento.

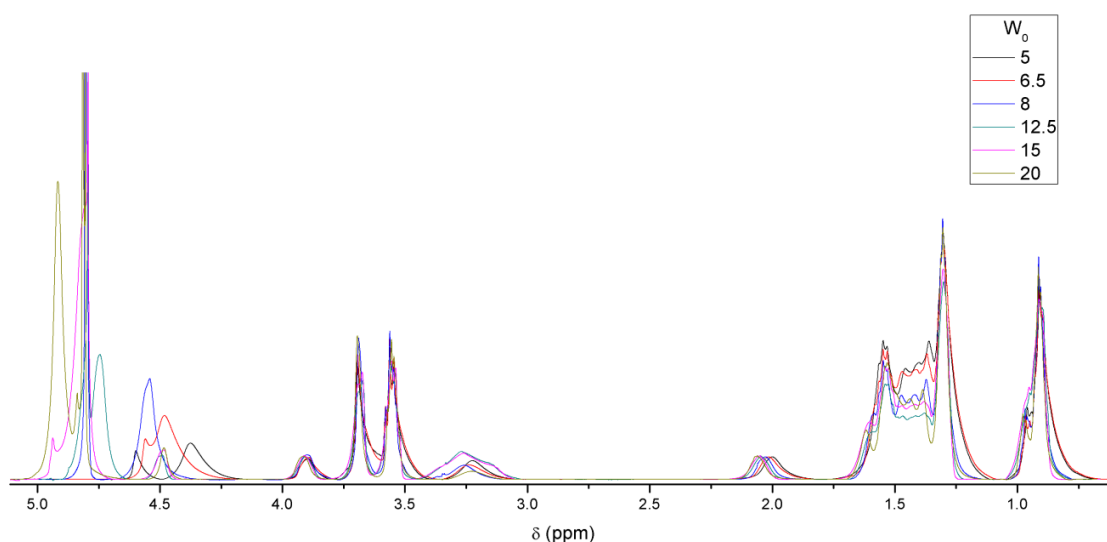


Figura 79. Espectros de ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12 /n-pentanol/benceno al variar el W_0 .

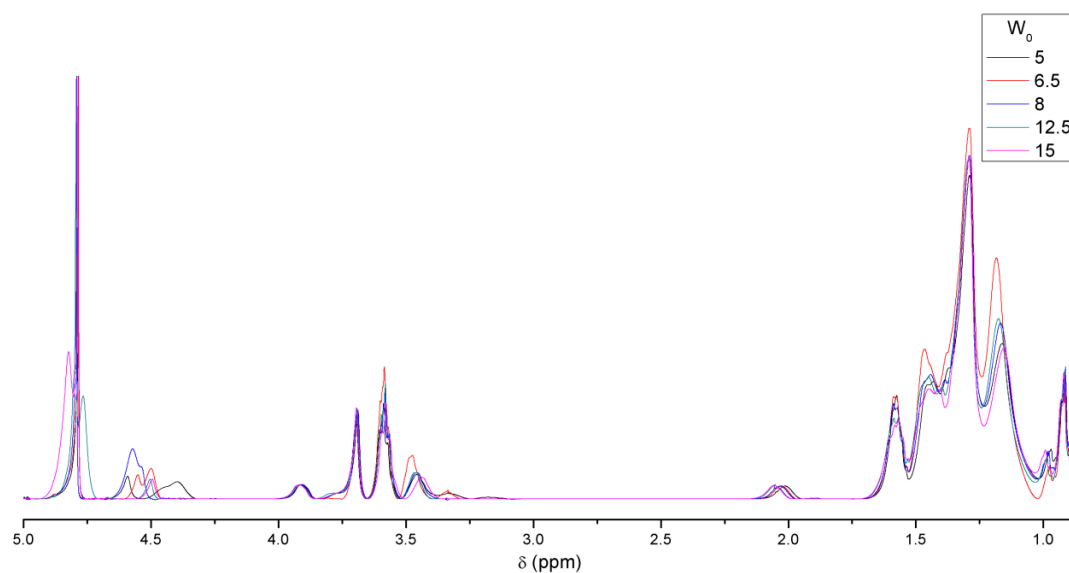


Figura 80. Espectros de ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12 /n-octanol/benceno al variar el W_0 .

En los espectros se puede observar que los picos correspondientes a los n-álcoholes no sufrieron corrimientos significativos con el aumento en la cantidad de agua en el

sistema. Los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a los n-alcoholes se detallan en la Tabla 8. Se puede observar en todas las experiencias que la presencia del surfactante en el sistema produce el corrimiento de todos los picos del n-alcohol hacia campos más bajos indicando que la carga positiva del surfactante está produciendo la desprotección de los protones en el cosurfactante.

Tabla 8. Desplazamiento químico de las señales correspondientes a los n-alcoholes en medio homogéneo y medio micelar de G12-2-12/n-alcohol/benceno.

n-pentanol			n-octanol		
H asignado	δ (ppm)	δ (ppm)	H asignado	δ (ppm)	δ (ppm)
	benceno	micela		benceno	micela
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	3.469	3.56	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$	3.512	3.59
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	2.641	3.25	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$	2.812	3.35
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1.499	1.537	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$	1.499	1.57
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	1.252	1.304	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$	1.246	1.292
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$	0.865	0.909	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_2\text{-OH}$	0.893	0.916

Por su parte el agua encapsulada pudo ser monitoreada en todos los sistemas. Una ampliación de la Figura 79 en la región donde aparece el agua para el sistema con n-pentanol se muestra en la Figura 81 y una ampliación de la Figura 80 en la región donde aparece el agua para el n-octanol se muestra en la Figura 82. Se puede observar un único pico correspondiente al agua que crece en intensidad con el W_0 y sufre un desplazamiento químico a campos más bajos con el aumento del contenido acuoso en la micela.

Un hecho a resaltar es que los picos correspondientes a la señal del agua en el interior de las micelas inversas presentan señales anchas indicando que el microentorno en el que se encuentran las moléculas de agua es altamente viscoso.

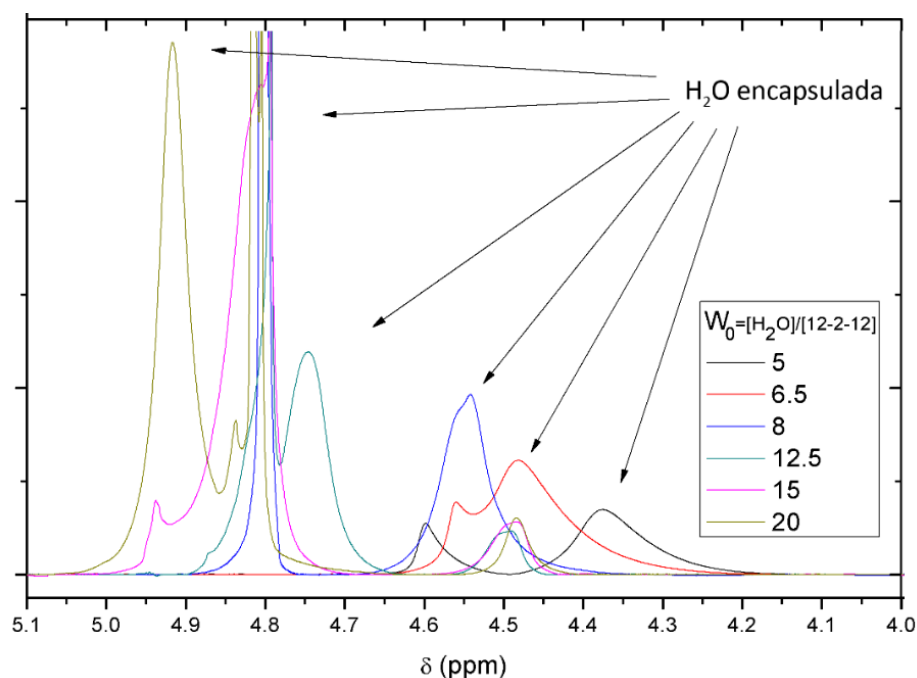


Figura 81. Espectros ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno al variar el W_0 en la región entre 4-5 ppm. $[\text{G12-2-12}]=0,1 \text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7 \text{ M}$.

El desplazamiento químico del agua en función del contenido acuoso se muestra en la Figura 83 donde puede observarse un corrimiento a campos más bajos con el aumento de agua para ambos cosurfactantes superando el valor del agua neta, la cual se ubica en 4,717 ppm.²⁸¹⁻²⁸³

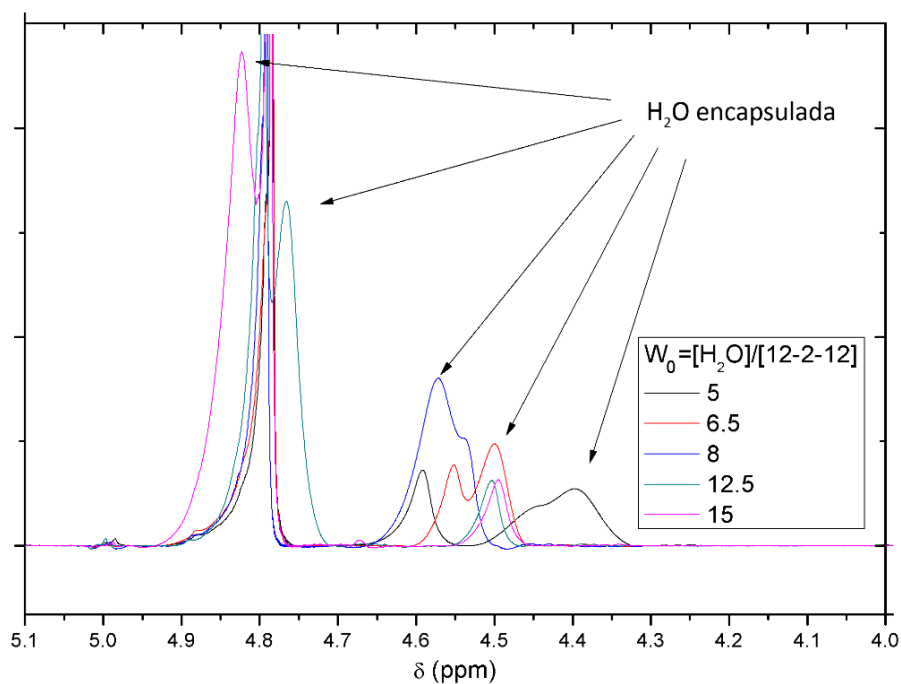


Figura 82. Espectros ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno al variar el W_0 en la región entre 4-5 ppm. $[\text{G12-2-12}]=0,1 \text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7 \text{ M}$.

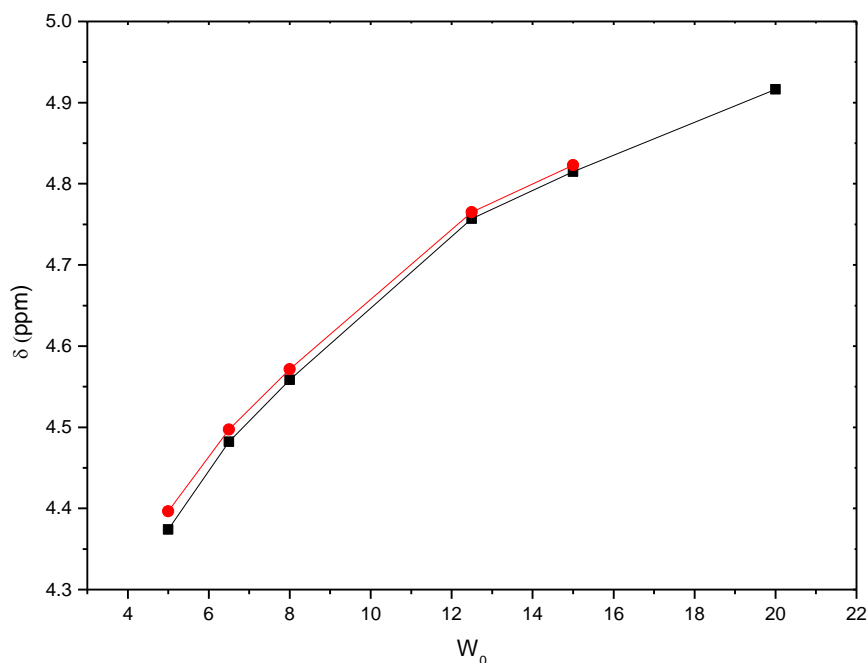


Figura 83. Desplazamiento químico de la señal del agua en el espectro ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno al variar el W_0 . [G12-2-12]=0,1 M y [n-alcohol]=0,7 M. (■) n-pentanol; (●) n-octanol.

El desplazamiento a campos bajos de los protones del agua con el aumento en el W_0 sugiere que el entorno promedio de las moléculas de agua está cambiando. El desplazamiento químico del agua podría verse afectada por dos mecanismos:

- Si el benceno está presente en la interface micelar, el desplazamiento químico de los protones del agua en la región interfacial podría verse afectado por la proximidad de las moléculas de benceno. La anisotropía diamagnética del anillo aromático en cercanías del agua daría lugar a un cambio en la señal llevándola a campos bajos respecto de la resonancia de protones del agua neta. La magnitud de este cambio dependerá de la fracción de moléculas de agua (y benceno) en la región interfacial; es decir, que dependerá de la relación de superficie a volumen, lo que disminuye a medida que aumenta el tamaño micelar.²⁸⁴
- Un segundo mecanismo que podría producir un cambio en la posición de la señal del protón del agua es la alteración de la estructura del agua en la interfaz respecto del agua neta cuando existe una incidencia por grupos polares del surfactante en la superficie micelar. Para surfactantes catiónicos el agua se orienta apuntando los pares de electrones del oxígeno hacia la interfaz positiva produciendo que los electrones de la molécula de agua se encuentren sobre el

oxígeno desprotegiendo los núcleos de hidrógeno favoreciendo la formación de puentes de hidrógeno en el agua micelar lo que se traduciría en un cambio decampo hacia campos bajos. El pico del agua se movería a campos más bajos a medida que las micelas aumentan su área superficial.²⁸⁵

En los sistemas agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno cuando el W_0 es bajo, la anisotropía diamagnética del benceno en la interfaz micelar produce que la señal del agua aparezca por debajo del agua neta y a medida que se incrementa el contenido acuoso el tamaño micelar aumenta disminuyendo el efecto del benceno interfacial, produciendo un aumento en el pico del agua. Más allá de $W_0=10$ el agua encapsulada supera el valor del agua neta de 4,717 ppm indicando que el ambiente micelar catiónico favorece la interacción del oxígeno del agua con la interfaz localizando los electrones del agua sobre el oxígeno produciendo que los hidrógenos aparezcan en una zona superior al agua neta. Por su parte el análisis de la señal del G12-2-12 aporta información sobre las propiedades interfaciales de las micelas inversas desde el punto de vista del surfactante, inaccesible a través de otras técnicas.

El espectro de ^1H -RMN del surfactante G12-2-12 tomado en cloroformo deuterado se muestra en la Figura 39 y consta de 6 picos principales: metilenos del espaciador, metilenos α y β respecto de los amonios cuaternarios, N-metilos, metilenos de la cadena hidrocarbonada y metilo terminal. Para mayor claridad estos protones han sido representados con colores en la Figura 84.

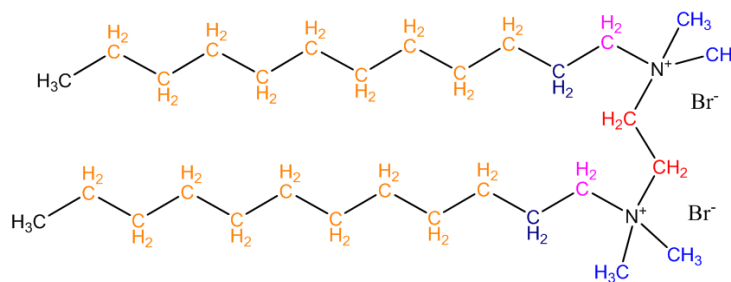


Figura 84. Estructura química del G12-2-12, Resaltados con color están los diferentes protones identificables por ^1H -RMN. Negro=metilos terminales, Naranja=cadena hidrocarbonada, Azul oscuro= β metilenos, Rosa= α metilenos, Azul=N-metilos, Rojo=metilenos del espaciador.

En el sistema micelar los metilenos terminales del surfactante Gemini se mantuvieron en la misma posición a todos los W_0 con un valor de 0,96 ppm para el sistema con n-pentanol y 0,98 ppm para el n-octanol, apareciendo la señal de ^1H -RMN superpuesta con aquellos correspondientes al n-alcohol. El espectro de los picos de los metilenos en el espaciador para el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno se muestra en la Figura 85 y

el corrimiento químico en función del W_0 para ambos cosurfactantes se muestra en la Figura 86. Se observa que a medida que aumenta el contenido acuoso en el sistema la señal se desplaza a campos más altos indicando que el agua encapsulada en el interior de la micela catiónica está disminuyendo el efecto electroatractor de los amonios cuaternarios sobre estos metilenos, muy probablemente debido a la hidratación de la interfaz por parte del agua.

Los picos correspondientes a los α metilenos en el espectro de H-RMN del surfactante G12-2-12 para el sistema con n-pentanol se muestran en las Figura 87 y su desplazamiento químico respecto al W_0 para ambos cosurfactantes se muestra en la Figura 88. Cuando se utiliza n-octanol no se observa un cambio significativo en el desplazamiento químico de los αCH_2 , mientras que cuando se utiliza n-pentanol presenta claramente un corrimiento a campos más bajos con el aumento del contenido acuoso con el corrimiento más significativo ocurriendo a $W_0=10$.

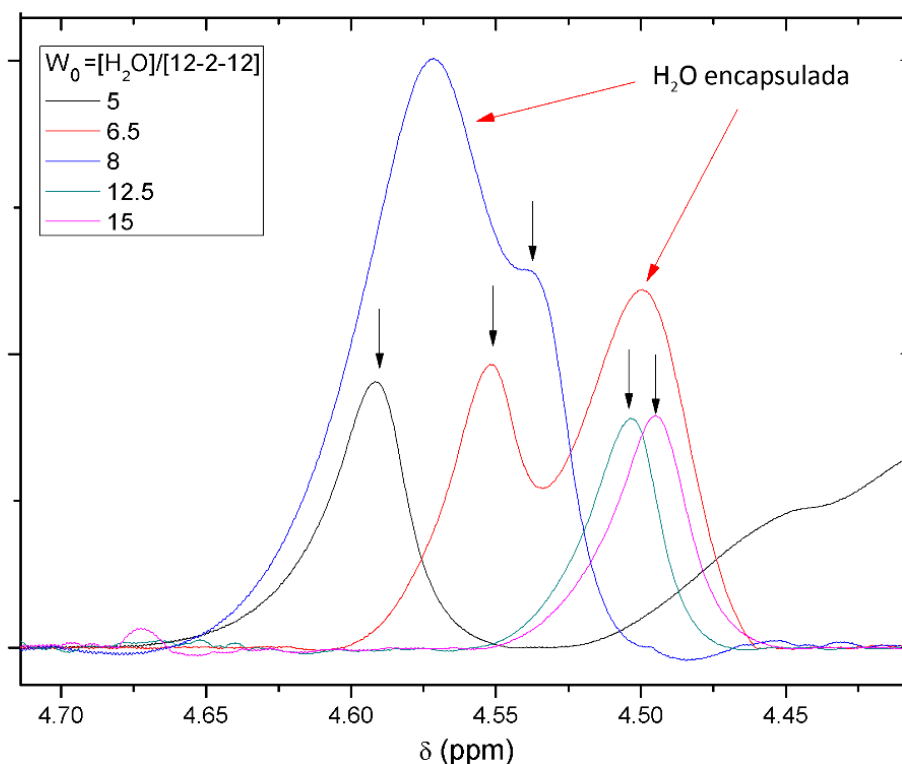


Figura 85. Espectros ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno al variar el W_0 en la región entre 4,4-4,7 ppm. $[\text{G12-2-12}]=0,1$ M y $[\text{n-alcohol}]=0,7$ M. Resaltados con flechas negras están los picos correspondientes a los metilenos del espaciador.

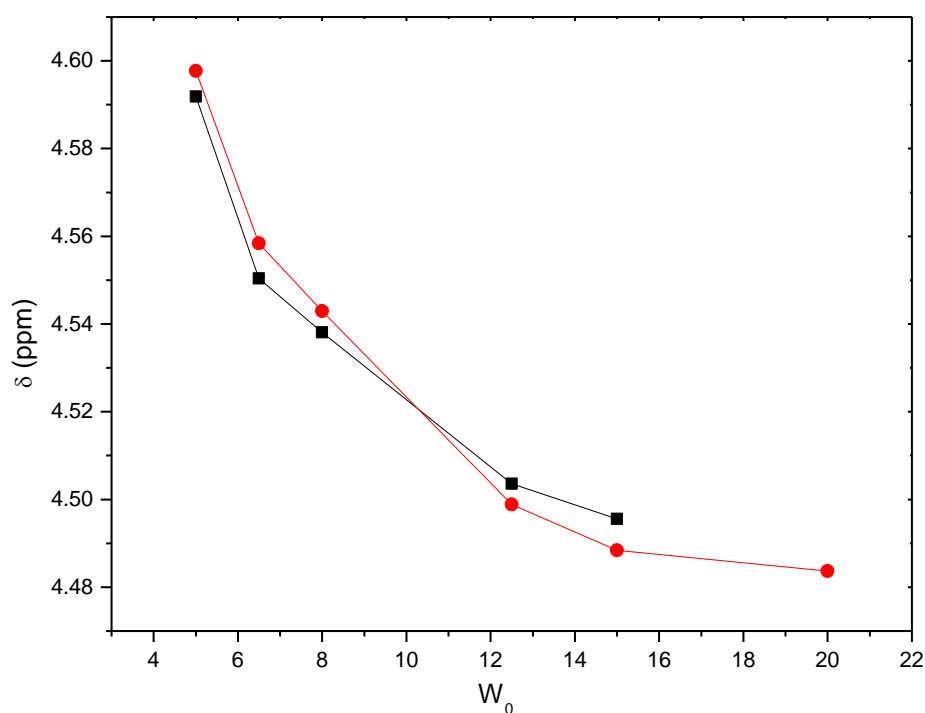


Figura 86. Desplazamiento químico de la señal de los metilenos en el espaciador en el espectro ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno al variar el W_0 . [G12-2-12]=0,1 M y [n-alcohol]=0,7 M. (●) n-pentanol (■) n-octanol.

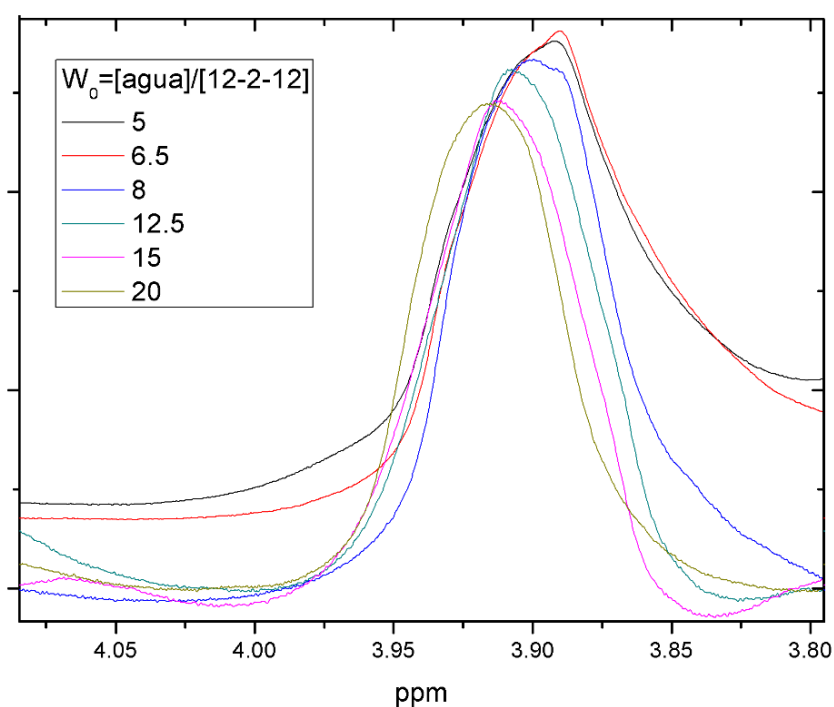


Figura 87. Espectros ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno al variar el W_0 en la región entre 3,8-4,5 ppm. [G12-2-12]=0,1 M y [n-alcohol]=0,7 M.

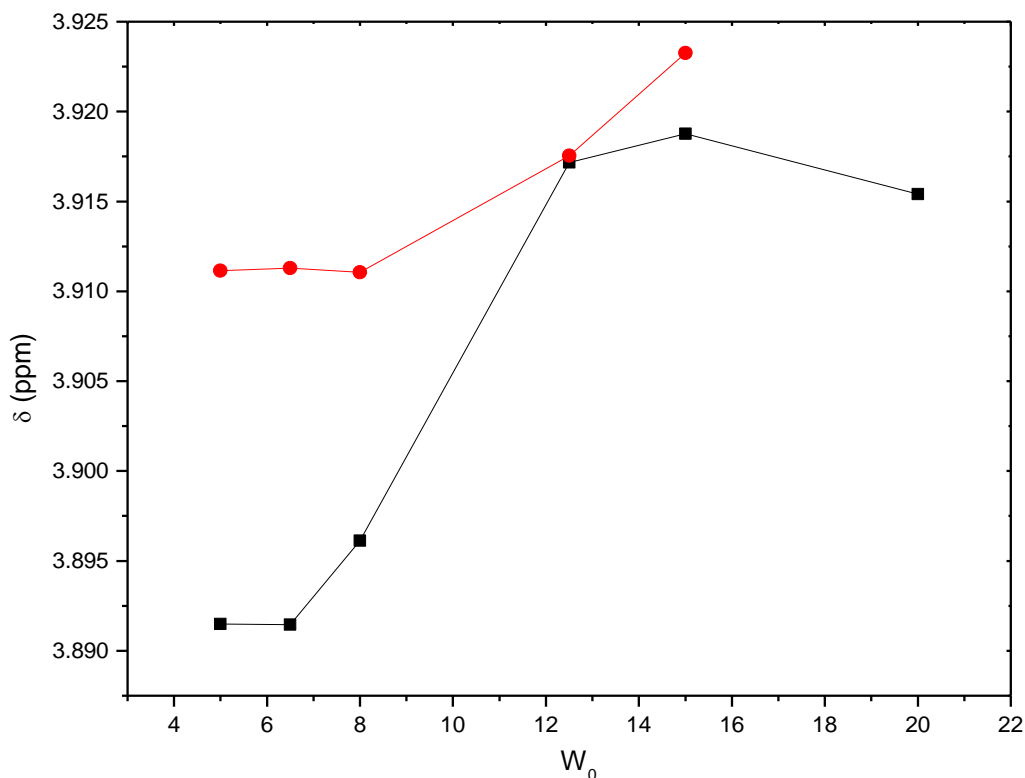


Figura 88. Desplazamiento químico de la señal de los metilenos alfa ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12 /n-alcohol/benceno al variar el W_0 . [G12-2-12]=0,1 M y [n-alcohol]=0,7 M. (■) n-pentanol, (●) n-octanol.

A través de las experiencias de FT-IR se había propuesto la localización del n-octanol cerca de las colas hidrocarbonadas mientras que el n-pentanol se localizaba más próximo a las cabezas polares. El comportamiento encontrado para los metilenos ubicados en posición α indica que al hidratarse la interfaz micelar el n-pentanol cambia su localización desde la interfaz micelar hacia las colas hidrocarbonadas, cambiando la composición de la interfaz micelar. Por su parte el n-octanol permanece en la región de las colas hidrocarbonadas durante toda la hidratación.

Los grupos metilenos localizados en la posición β respecto de los amonios cuaternarios muestran un comportamiento sumamente interesante cuando se varía la cantidad de agua en el sistema. Los picos correspondientes a los β metilenos del surfactante G12-2-12 para el sistema con n-pentanol y n-octanol se muestran en las Figuras 89 y 90 respectivamente y su posición respecto al W_0 se muestra en la Figura 91 donde se observa claramente un corrimiento a campos más bajos con el aumento del contenido acuoso.

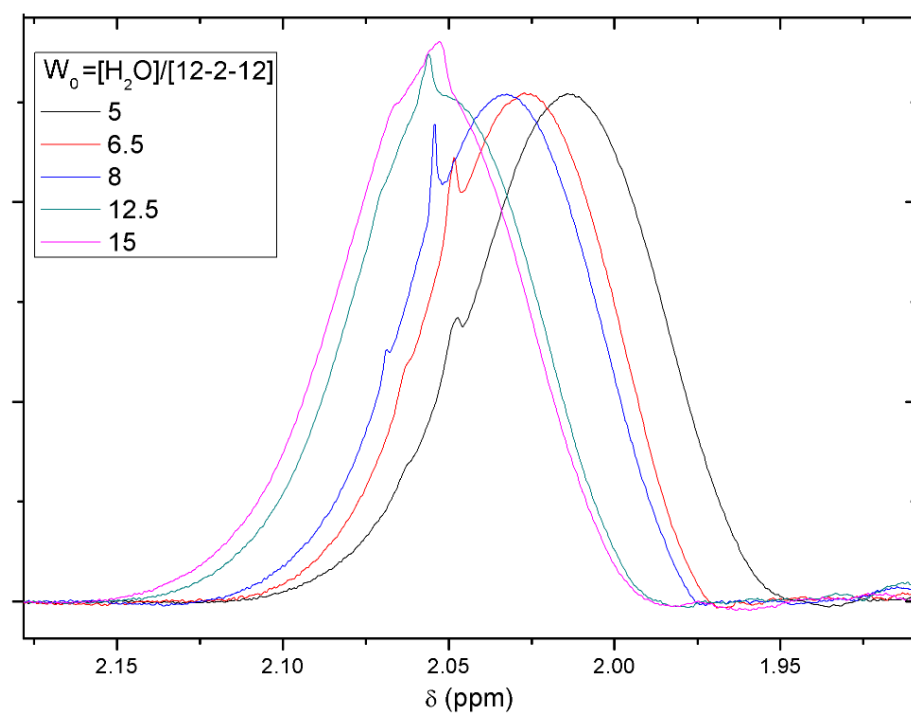


Figura 89. Espectros ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12 /n-pentanol/benceno al variar el W_0 en la región entre 1,8-2,15 ppm. $[\text{G12-2-12}]=0,1 \text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7 \text{ M}$.

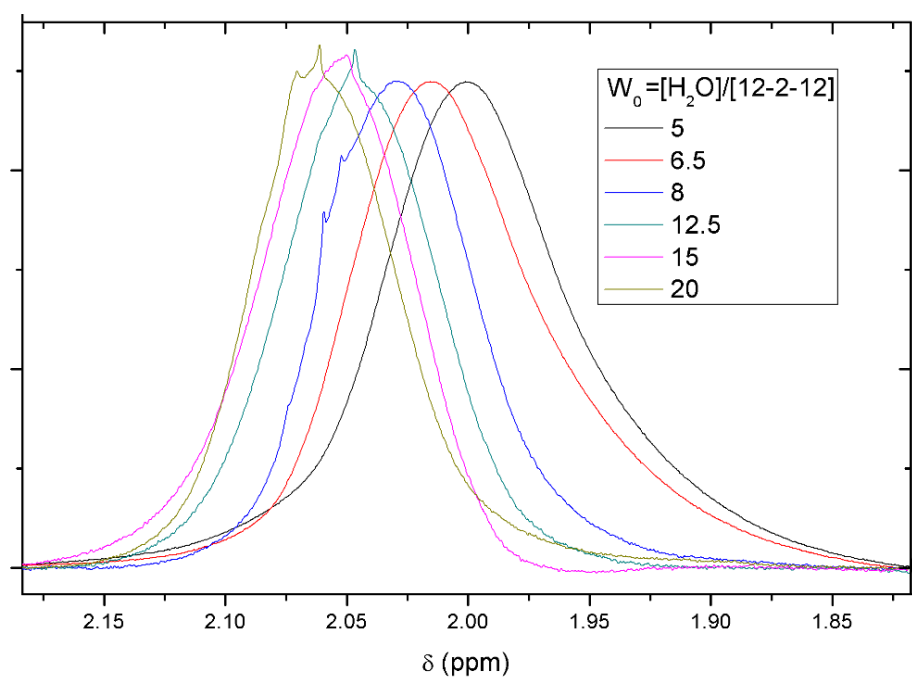


Figura 90. Espectros ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12 /n-octanol/benceno al variar el W_0 en la región entre 1,8-2,15 ppm. $[\text{G12-2-12}]=0,1 \text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7 \text{ M}$.

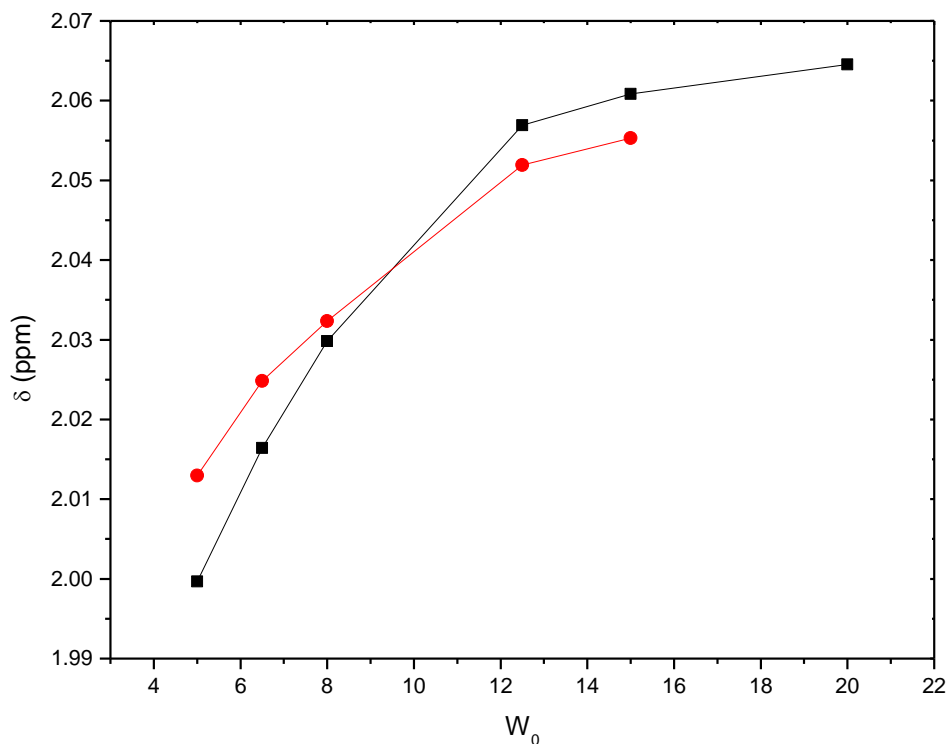


Figura 91. Desplazamiento químico de la señal de los metilenos beta ^1H -RMN del sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno al variar el W_0 . $[\text{G12-2-12}]=0,1 \text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7 \text{ M}$. (■)n-pentanol,(●)n-octanol.

Este comportamiento indica un cambio en el ambiente alrededor de los protones de estos metilenos. Si se considera que al aumentar el contenido acuoso se aumenta la hidratación de la interfaz, la polaridad de esta región aumenta, desplazando el benceno localizado cerca de la interfaz hacia el exterior micelar y probablemente reduciendo el efecto protector sobre los metilenos en posición β . Esto sería indicativo de que la hidratación de la interface involucra a los dos primeros metilenos de las cadenas hidrocarbonadas del surfactante.

III.7. Técnicas invasivas: Estudio con molécula prueba PRODAN

Para poder definir los procesos interfaciales responsables del comportamiento de las micelas inversas de G12-2-12 se procedió a realizar estudios con moléculas pruebas para sensar el microambiente micelar, especialmente la interfaz micelar.

III.7.1. Caracterización del medio homogéneo

Para comenzar la caracterización de los sistemas organizados resulta fundamental conocer el comportamiento de la molécula prueba en el medio donde las micelas van a ser formadas. Debido a que los surfactantes Gemini requieren para su solubilización y

formación de sistemas autoorganizados la presencia de cosurfactantes es necesario conocer de antemano cuales son las propiedades de las mezclas n-alcohol:benceno. Particularmente resulta interesante conocer cómo es la interacción de la mezcla de solventes con la molécula prueba. Para llevar a cabo estas experiencias se varió la fracción molar del n-alcohol respecto del benceno, observándose como se modifica el espectro de emisión de la molécula prueba PRODAN. Una respuesta lineal en el comportamiento de las bandas de emisión indicaría que la molécula prueba se rodea indistintamente de uno u otro solvente siendo las propiedades sensadas un promedio de las moléculas que rodean a la sonda. Sin embargo, la existencia de una desviación de la linealidad sería indicativo de que la molécula prueba está siendo solvatada por uno de los componentes de la mezcla de manera preferencial. La emisión de la molécula prueba PRODAN en diferentes mezclas n-alcohol/benceno al excitar la solución a 350 nm se pueden observar en las Figuras 92 y 93 donde tanto para n-pentanol como para n-octanol se observa una notable variación de la longitud de onda de emisión con el aumento en el contenido de n-alcohol en solución. Para la mezcla conteniendo n-pentanol el corrimiento va desde 416 nm hasta los 480 nm mientras que en la mezcla con n-octanol el corrimiento va desde los 415 nm hasta 470 nm.

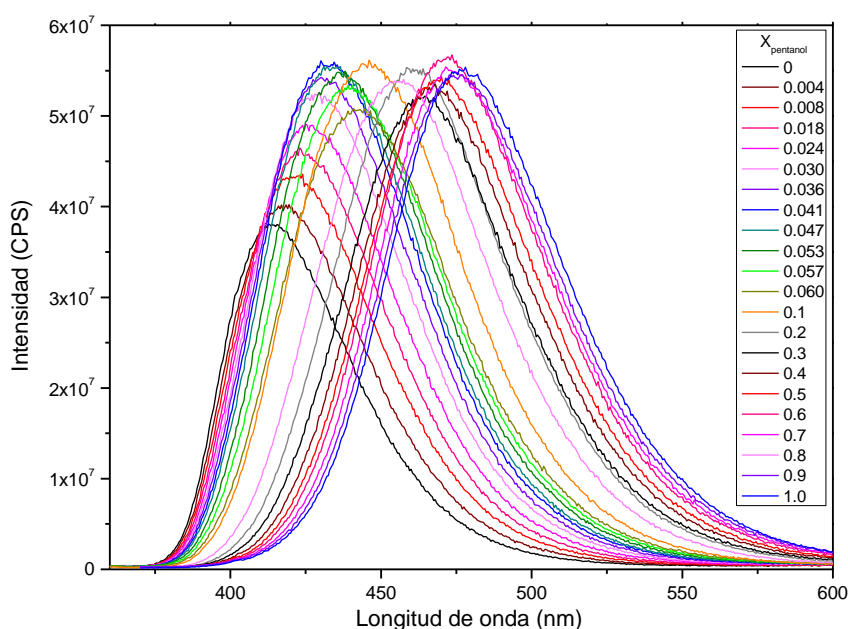


Figura 92. Espectros de emisión de la molécula prueba PRODAN en mezclas n-pentanol/benceno excitando en 350 nm. [PRODAN]= 5×10^{-6} M.

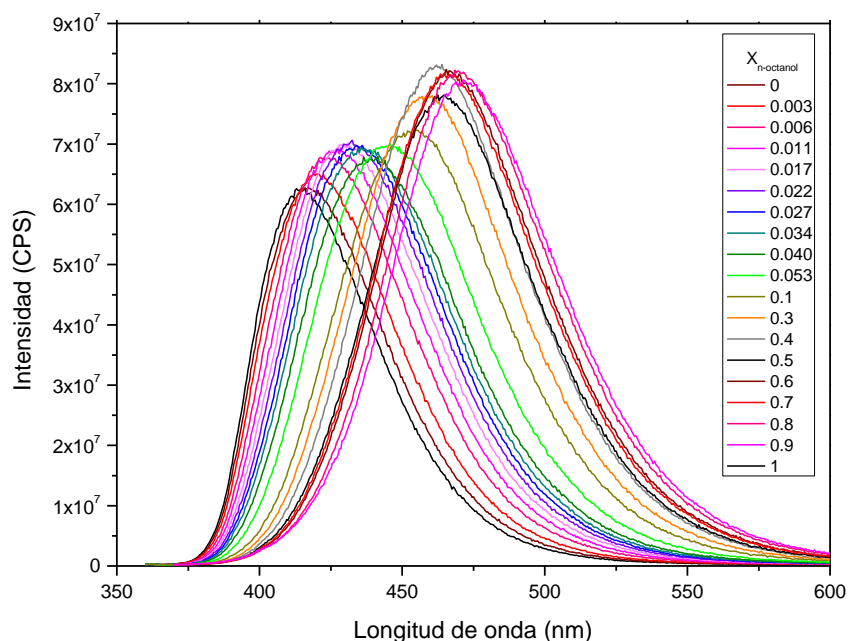


Figura 93. Espectros de emisión de la molécula prueba PRODAN en mezclas n-octanol/benceno excitando en 350 nm. $[\text{PRODAN}] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Cuando se grafican los máximos de la banda de emisión en función de la fracción molar de n-alcohol (Figura 94) se puede observar que ambos n-alcoholes presentan una desviación respecto del comportamiento regular (representado por la línea recta) indicando que la molécula prueba PRODAN se solvata preferencialmente en las mezclas n-alcohol/benceno. La desviación ocurre a bajas fracciones de n-alcohol indicando que PRODAN es solvatada preferencialmente por los n-alcoholes.

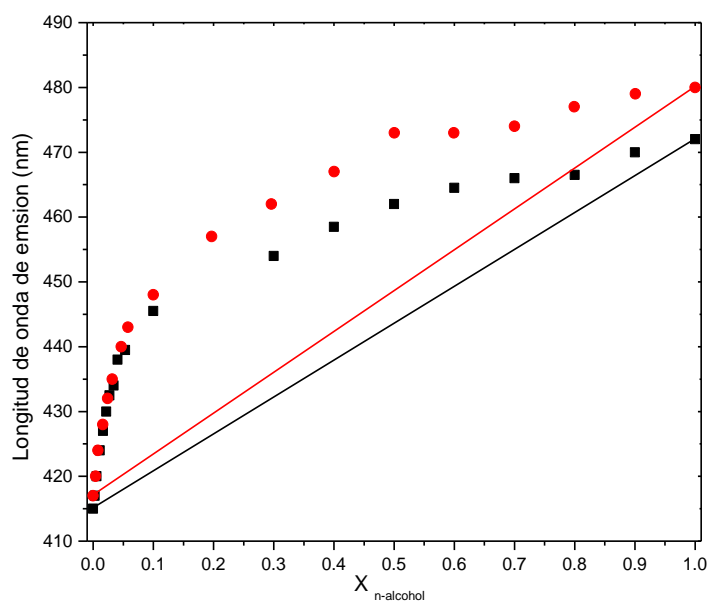


Figura 94. Máximos de emisión de la molécula prueba PRODAN en mezclas n-alcohol/benceno excitando a 350 nm, $[\text{PRODAN}] = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$. (■)n-octanol, (●)n-pentanol.

Resulta interesante conocer si la mezcla benceno:n-alcohol durante la solvatación preferencial de PRODAN sigue un comportamiento de un paso o de dos pasos. Los resultados de los ajustes de los datos experimentales siguiendo la Ecuación 21 (un paso) y la Ecuación 27(dos pasos) se muestran en la Figura 95 para el n-octanol y en la Figura 96 para el n-pentanol.

Al ajustar los datos con un modelo de un paso se obtienen valores de r^2 de 0,984 para el n-pentanol y 0,964 para el n-octanol. Cuando este mismo tratamiento se realizó considerando un proceso de solvatación preferencial de dos pasos los valores de r^2 obtenidos fueron de 0,999 para el n-pentanol y de 0,996 para el n-octanol. La mejora en el ajuste de los datos al cambiar de modelo es indicativa de que la solvatación de PRODAN ocurre a través de un mecanismo de dos pasos. A partir del ajuste se obtuvieron las constantes de intercambio K_1 y K_2 (Tabla 9) para la competencia entre los estados completamente solvatados por benceno (PRODAN:benceno), solvatado por ambos solventes (PRODAN:benceno,n-alcohol) y totalmente solvatados por n-n-alcohol (PRODAN:n-alcohol).

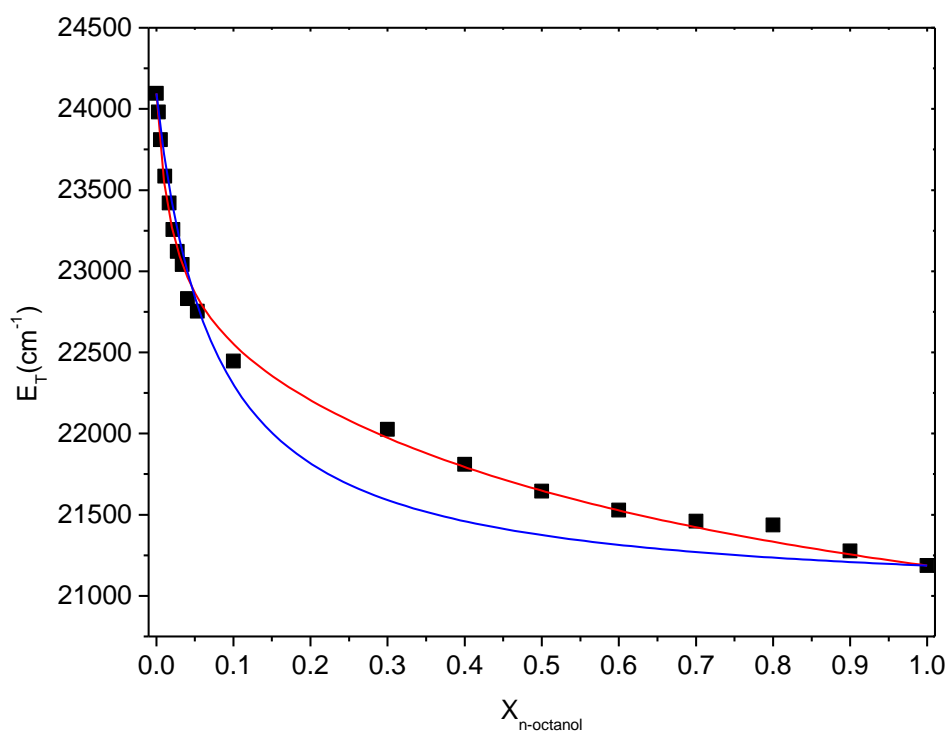


Figura 95. E_T de la molécula prueba PRODAN en función $X_{n-octanol}$ para mezclas n-octanol/benceno excitando en 350 nm, $[PRODAN]=5 \times 10^{-6}$ M. (—) ajuste de solvatación en un paso, (—) ajuste de solvatación en dos pasos.

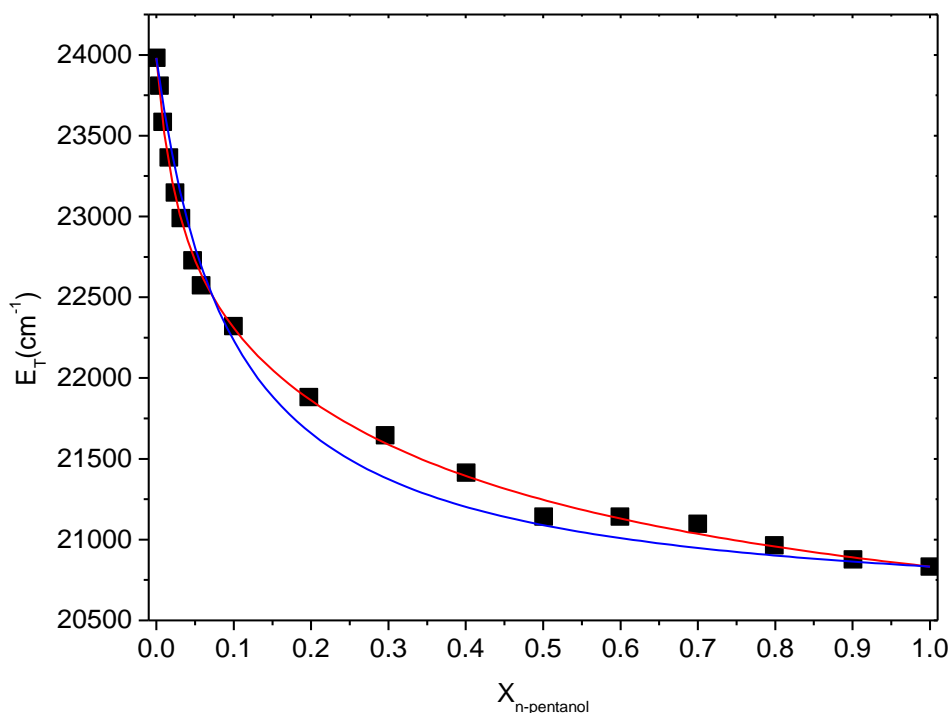


Figura 96. E_T de la molécula prueba PRODAN en función $X_{n-pentanol}$ para mezclas n-pentanol/benceno excitando en 350 nm, $[PRODAN]=5 \times 10^{-6}$ M. (—) ajuste de solvatación en un paso, (—) ajuste de solvatación en dos pasos.

Tabla 9. Valores de K_1 y K_2 obtenidos por el ajuste de E_T de la molécula prueba PRODAN utilizando el modelo de solvatación preferencial de dos pasos.

	K_1	K_2
Benceno:n-pentanol	$38,5 \pm 1,8$	$2,98 \pm 0,15$
Benceno:n-octanol	$55,2 \pm 3,8$	$2,25 \pm 0,20$

Los altos valores de K_1 son indicativos de una interacción fuerte entre PRODAN y los n-alcoholes durante el proceso de solvatación, muy posiblemente una interacción por puente de hidrógeno que expulsa las moléculas de benceno de la capa de solvatación en favor del n-alcohol. La existencia de tres estados de solvatación molecular (propuesta por el modelo de solvatación preferencial, página 70) indica una interacción entre las moléculas de n-alcohol y el benceno probablemente entre los orbitales sp^2 aromáticos del benceno y el grupo OH del alcohol. Este complejo benceno:n-alcohol sería el encargado de solvatar al PRODAN en el segundo estado.

III.7.2. PRODAN en micelas inversas de G12-2-12

Una vez caracterizado el medio donde se generarán las micelas inversas y conociendo que la molécula prueba se solvata por puente de hidrógeno por los n-alcoholes a través de un proceso de solvatación preferencial de dos pasos se procedió a estudiar el comportamiento de la sonda en presencia de los surfactantes, iniciando los estudios con el G12-2-12.

III.7.2.a. PRODAN en micelas inversas de agua/G12-2-12 /n-alcohol/benceno

En esta sección se presentan los resultados de los estudios realizados en micelas inversas formadas por el surfactante G12-2-12, n-alcohol, utilizando como solvente externo no polar benceno y como sonda óptica PRODAN.

III.7.2.b. Variación de la concentración de G12-2-12 a $W_0 = 0$

Con el fin de investigar dónde se ubica la molécula prueba y a qué concentración de surfactante comienza a formarse el sistema micelar, se procedió a investigar el efecto que produce la variación de la concentración de surfactante sobre el espectro de emisión de PRODAN, manteniendo constante el parámetro W_0 , la concentración de cosurfactante y la concentración de la molécula prueba. Para ello se realizaron estudios espectroscópicos a una concentración fija de $[\text{PRODAN}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ y variando la concentración molar de G12-2-12 a $W_0 = 0$ con $[\text{n-alcohol}] = 0,7 \text{ M}$.

La Figura 97 muestra los espectros de emisión de PRODAN, en los sistemas G12-2-12/n-pentanol/benceno. Se observa como la banda de emisión no experimenta ningún corrimiento al aumentar la concentración de G12-2-12 manteniéndose en 444 nm. Estos experimentos se repitieron para el n-octanol y en ambos casos no se observa corrimiento de la banda de emisión.

La Figura 98 muestra los espectros de emisión de la PRODAN en los sistemas agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno cuando se mantiene un $W_0=12,5$ constante. Se observa como la banda de emisión tampoco experimenta un corrimiento al aumentar la concentración molar de G12-2-12 en presencia de agua ubicándose la banda de emisión en 444 nm tanto antes como después de la CMC_i , lo que indica que la molécula prueba es insensible a la presencia de surfactante en estas condiciones.

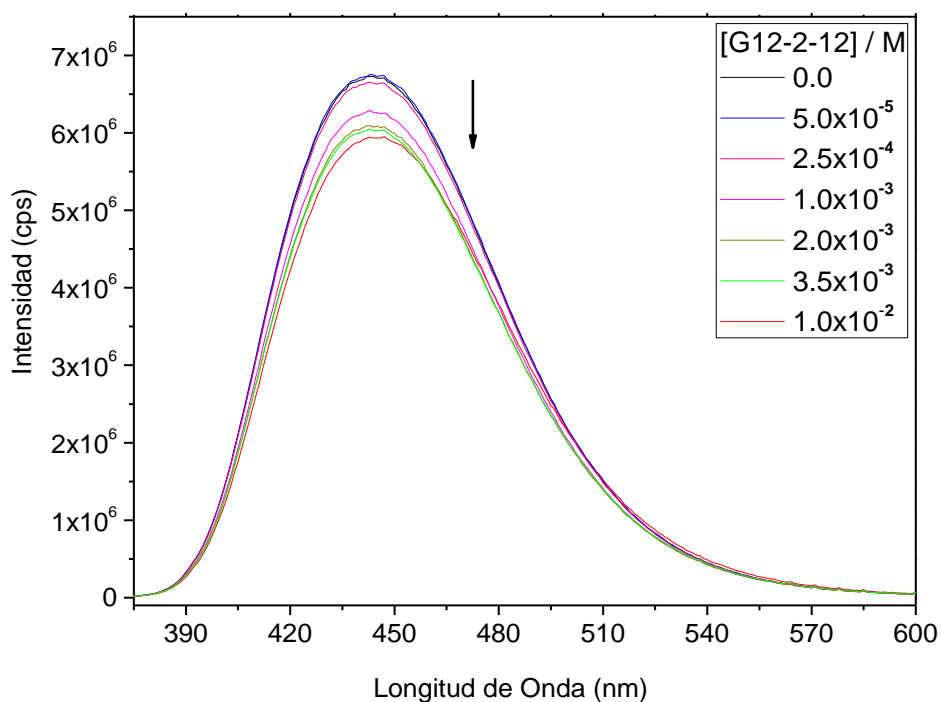


Figura 97. Espectros de emisión de la molécula prueba PRODAN en soluciones de G12-2-12/n-pentanol/benceno excitando en 350 nm. [n-pentanol]= 0,7 M; [PRODAN]= 5×10^{-6} M.

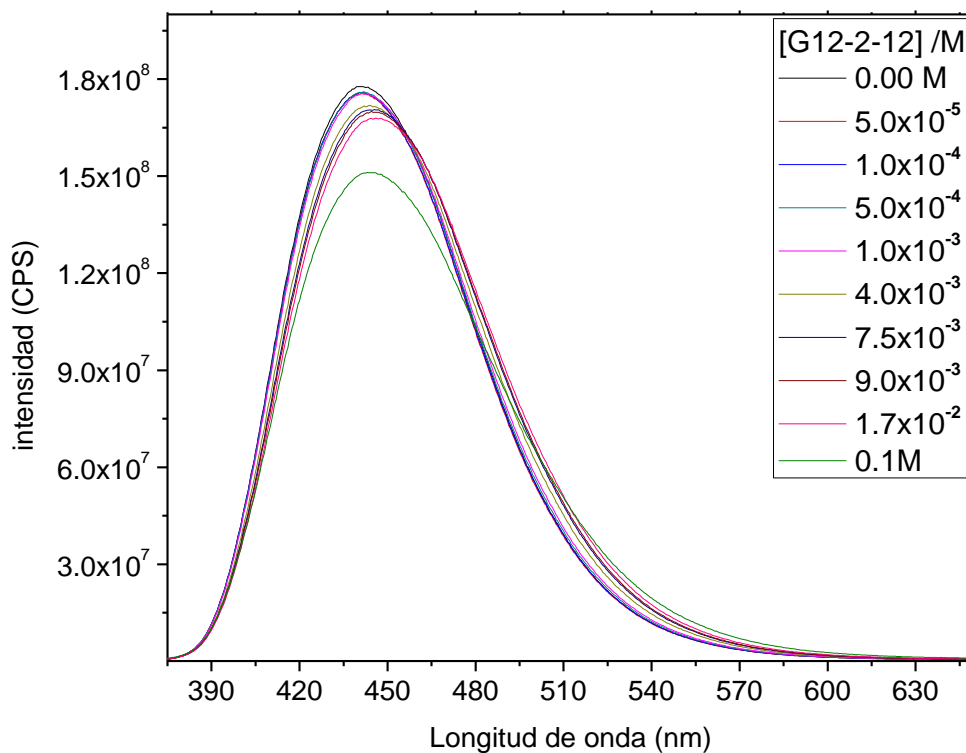


Figura 98. Espectros de emisión de la molécula prueba PRODAN en soluciones agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno excitando en 350 nm. $W_0=12,5$; [PRODAN]= 5×10^{-6} M.

Bajo estas condiciones experimentales es posible concluir que la molécula prueba PRODAN no se encuentra dentro del ambiente micelar sino en el solvente externo. Evidencia de su localización en el solvente resulta de comparar la longitud de onda de emisión de PRODAN en las mezclas de solventes n-alcohol/benceno respecto de los sistemas micelares G12-2-12 /n-alcohol/benceno. Para las mezclas de solventes sin surfactante la longitud de onda de emisión se encuentra en 443 nm y para los sistemas micelares este valor se halla en 444 nm.

Para determinar si la presencia de agua encapsulada produce algún efecto sobre la localización de la molécula prueba se varió el W_0 en el sistema. Sin embargo no se observó ningún corrimiento en la banda de emisión. En la Figura 99 se observa la variación de W_0 en los sistemas agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. Se puede observar que la banda de emisión no sufre corrimiento alguno, manteniendo su posición a 444 nm confirmando que la localización de la molécula prueba es en el exterior micelar sin importar cual sean las modificaciones en el interior micelar.

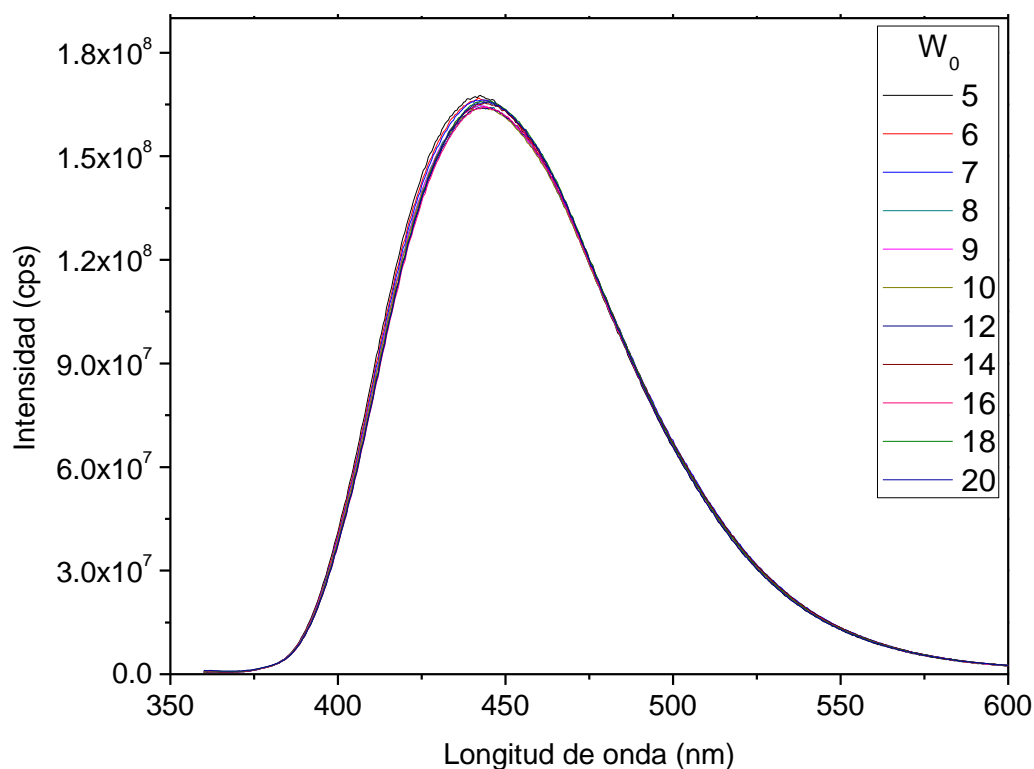


Figura 99. Espectros de emisión de la molécula prueba PRODAN en soluciones agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno excitando en 350 nm. [PRODAN]= 5×10^{-6} M.

En este punto puede surgir la pregunta sobre el efecto que tiene la proporción cosurfactante:surfactante sobre la molécula prueba y sobre el sistema, ya que hasta este

punto al realizar la variación de la concentración de surfactante se mantuvo constante la concentración de n-alcohol. Para avanzar sobre este punto se realizó la variación de la concentración de surfactante manteniendo constante la proporción surfactante:cosurfactante. Sin embargo hay que recordar que en estas condiciones existe una región de concentraciones en la cual el sistema no es termodinámicamente estable y el surfactante precipita, por lo que se trabajó siempre por encima de esta concentración.

Las Figuras 100 y 101 presentan los espectros de absorción y emisión respectivamente de la molécula prueba PRODAN en el medio agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno a $W_0 = 5$. En el espectro de emisión puede observarse como la banda de emisión sufre un corrimiento en el máximo de emisión de 436 a 444 nm al variar de 0,05 M a 0,1 M la concentración de surfactante G12-2-12. Sin embargo al aumentar la concentración de surfactante G12-2-12 manteniendo la proporción de n-alcohol:surfactante constante la concentración de n-alcohol en el sistema también aumenta y el corrimiento en el máximo de emisión se corresponden con la variación de la concentración de n-pentanol en lugar de la de surfactante indicando nuevamente que sin importar cuál sea la proporción surfactante:cosurfactante la molécula prueba prefiere el solvente externo antes del ambiente micelar.

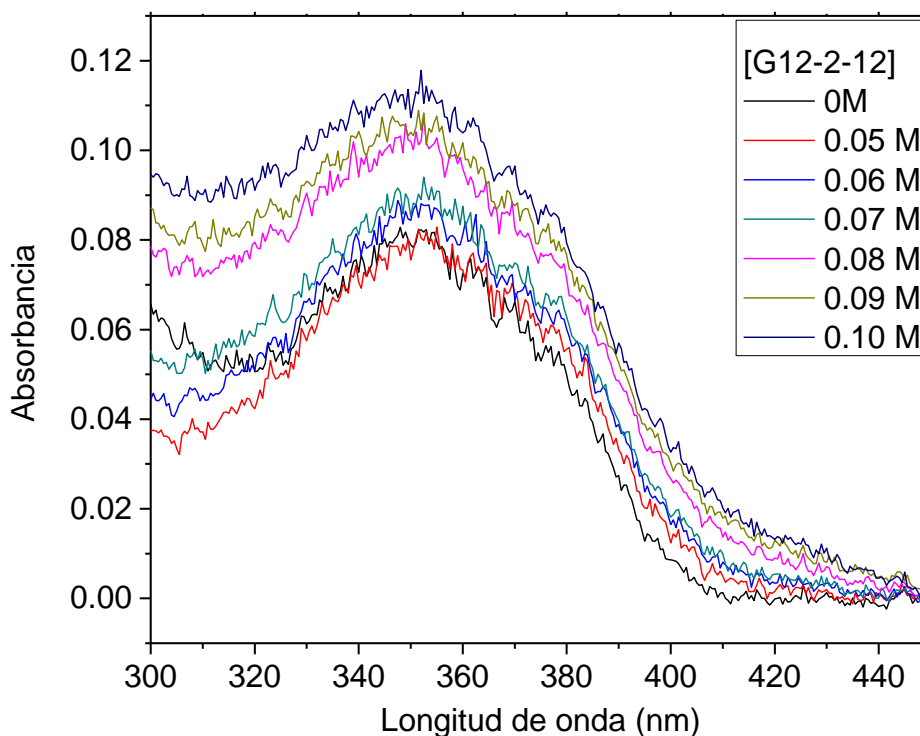


Figura 100. Espectros de absorción de la molécula prueba PRODAN en soluciones agua $W_0=5$ /G12-2-12/n-pentanol/benceno excitando en 350 nm. $W_{al}=7$; [PRODAN]= 5×10^{-6} M.

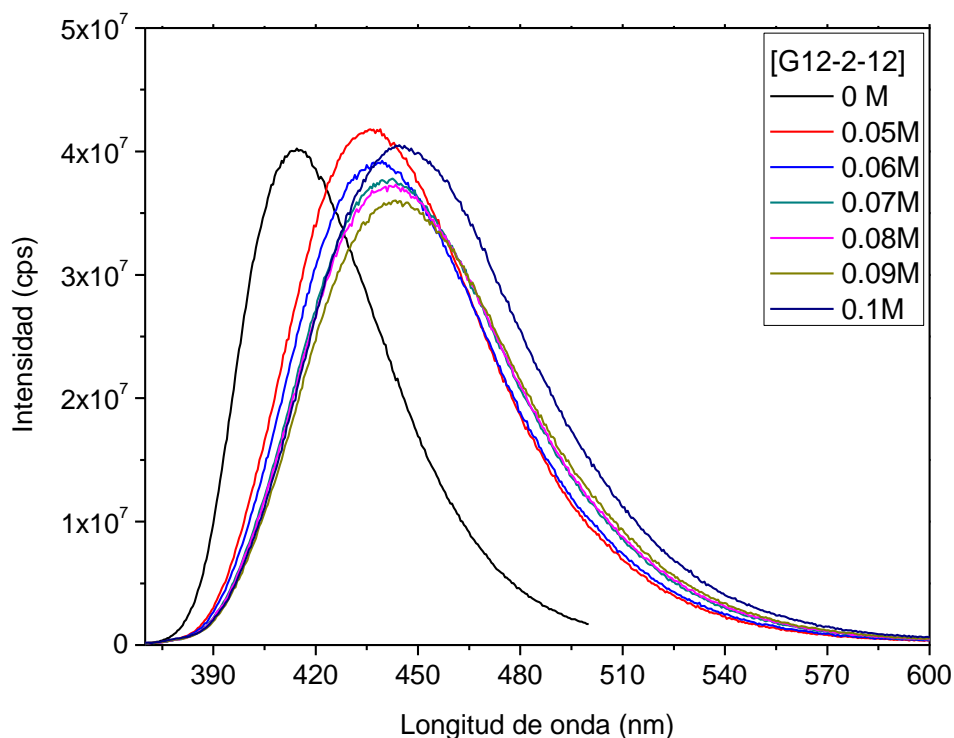


Figura 101. Espectros de emisión de la molécula prueba PRODAN en soluciones agua $W_0=5$ /G12-2-12/n-pentanol/benceno excitando en 350 nm. $W_{al}=7$; [PRODAN]= 5×10^{-6} M.

Estas mismas experiencias se repitieron para los sistemas G12-2-12/octanol, DTAB/pentanol y DTAB/octanol, obteniéndose los mismos resultados que para G12-2-12/n-pentanol, indicando que en los sistemas micelares en que los n-alcoholes son utilizado como cosurfactante la molécula prueba PRODAN prefiere solvatare por el n-alcohol ubicándose en el solvente externo tornándose insensible a los cambios en las micelas.

Conociendo que la mezcla n-alcohol:benceno utilizada en la formación de las micelas inversas de Gemini solvata la sonda no iónica de forma tal que previene su ingreso en la micela se eligió avanzar en la utilización de sondas moleculares que presenten en su estructura grupos funcionales con carga neta, lo cual favorecería el ingreso en el corazón acuoso micelar. Una de dichas sondas es la Betaína conocida como QB.

III.8. Técnicas invasivas: Estudio con molécula prueba QB

III.8.1. Caracterización del medio homogéneo

Como primer paso se caracterizó el medio n-alcohol:benceno que solvatará la molécula prueba prestando especial atención a la solvatación preferencial que pudiera tener la sonda por uno de los componentes de la mezcla. Para llevar a cabo estas experiencias se

varió la fracción molar del n-alcohol respecto del benceno, observándose como se modifica el espectro de absorción del QB.

En la Figura 102 se observan los espectros de absorción de QB al variar la fracción molar de n-pentanol incrementando su proporción en la mezcla n-pentanol-benceno. Se aprecia un corrimiento hipsocrómico de la banda B_1 , variando la posición del máximo de absorción de 589 nm hasta 481 nm. Como se explicó en la introducción la banda B_1 es especialmente sensible a la polaridad del medio que rodea la molécula prueba y a la capacidad donora de puente de hidrógeno del medio, lo que indica que la polaridad del ambiente que solvata la molécula se ha incrementado con el aumento de la fracción de pentanol. La banda B_2 , sensible a la polaridad/polarizabilidad, presenta un corrimiento hipsocrómico de 394,5 nm a 359 nm disminuyendo marcadamente su intensidad de absorción.

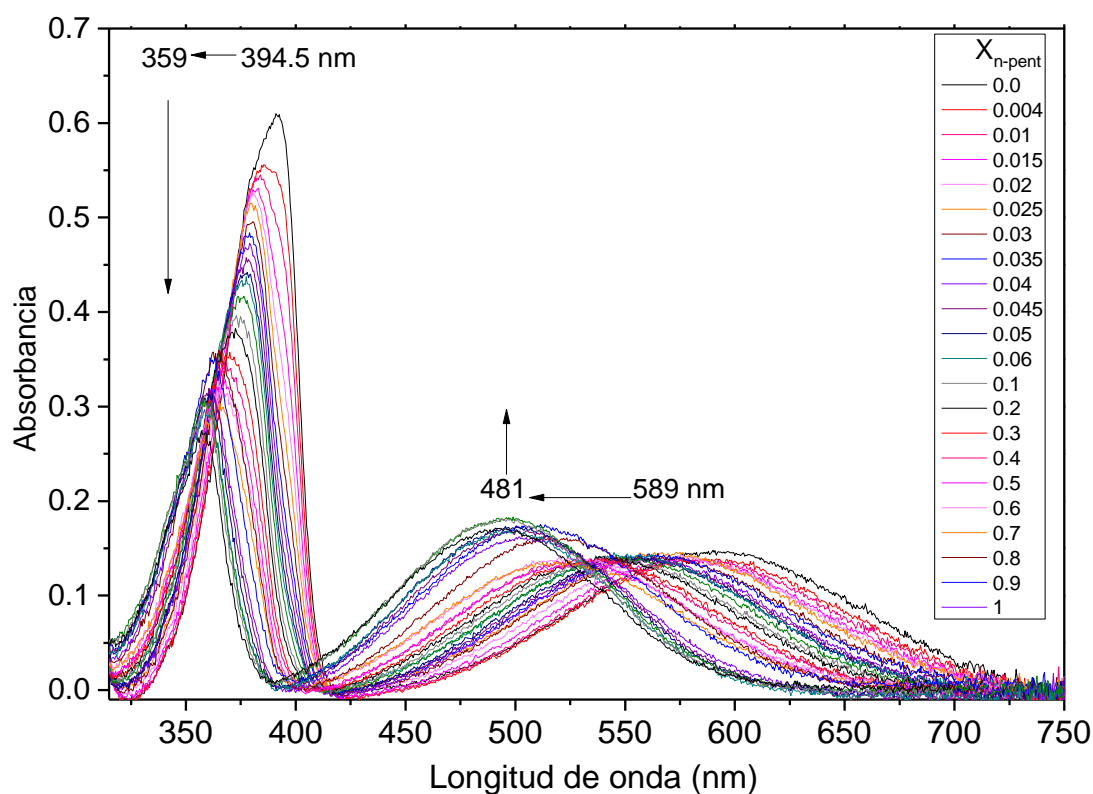


Figura 102. Espectros UV-vis de QB en diferentes mezclas n-pentanol-benceno. $[QB]=3 \times 10^{-4}$ M.

Esta misma experiencia se realizó para el n-octanol y los resultados se muestran en la Figura 103. La banda B_1 para el sistema con n-octanol sufre un corrimiento hipsocrómico, variando la posición del máximo de absorción de 589 nm hasta 491 nm. Por

su parte la banda B₂ presenta un corrimiento hipsocrómico de 394,5 nm a 360 nm disminuyendo también marcadamente su intensidad de absorción.

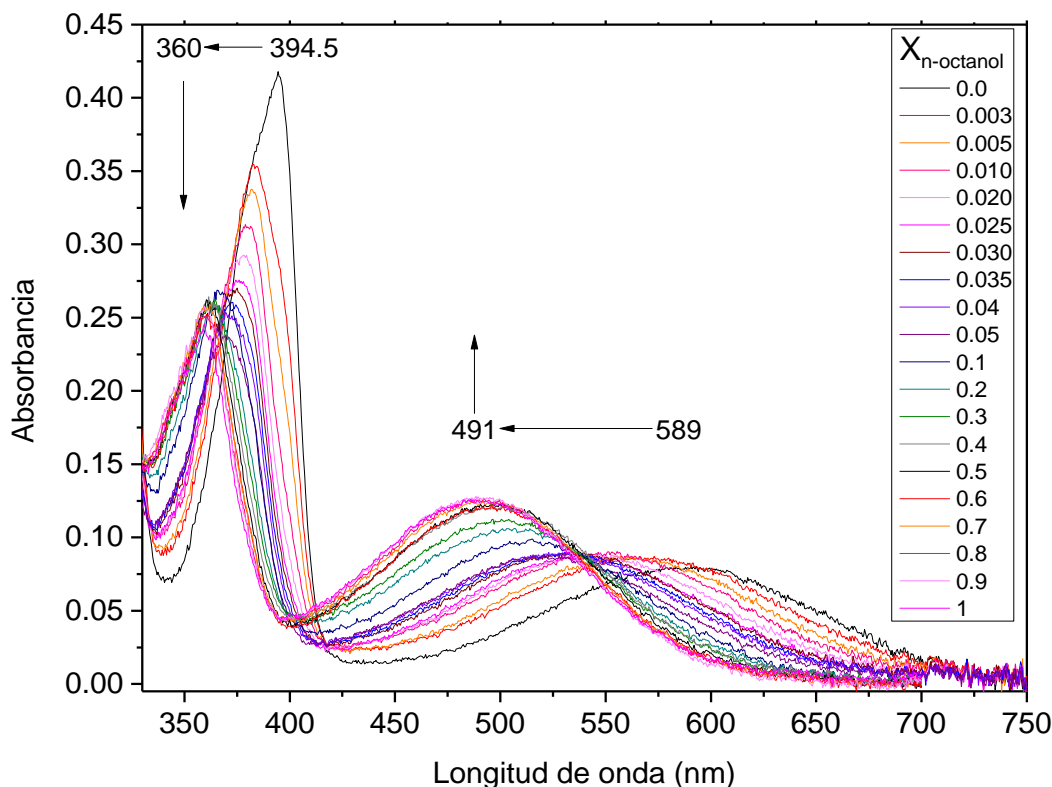


Figura 103. Espectros UV-vis de QB en diferentes mezclas n-octanol-benceno. [QB]= $1,5 \times 10^{-4}$ M.

Cuando se grafica la energía de la transición de las bandas B₁ y B₂ respecto de la fracción molar de ambos alcoholes se observa que los cambios más significativos ocurren a bajas fracciones molares de n-alcohol (Figuras 104 y 105). Los comportamientos se desvían notoriamente del comportamiento lineal. Ambas bandas muestran un corrimiento a mayores energías indicando que la polaridad/polarizabilidad del ambiente que rodea la molécula prueba aumenta con el aumento de la fracción molar de los n-alcoholes, siendo ligeramente mayor para el pentanol.

La relación de absorbancias de la banda B₂ respecto de la banda B₁ (AbsB₂/AbsB₁) en los espectros de absorción de la molécula prueba QB es una medida de la capacidad donora de puente de hidrógeno del ambiente que rodea la sonda. Se observa en la Figura 106 que la relación de absorbancias disminuye notoriamente a pequeñas fracciones molares de n-alcohol y su valor se aproxima al valor del n-alcohol puro cuando la fracción molar supera el valor de 0,1 desviándose del comportamiento lineal.

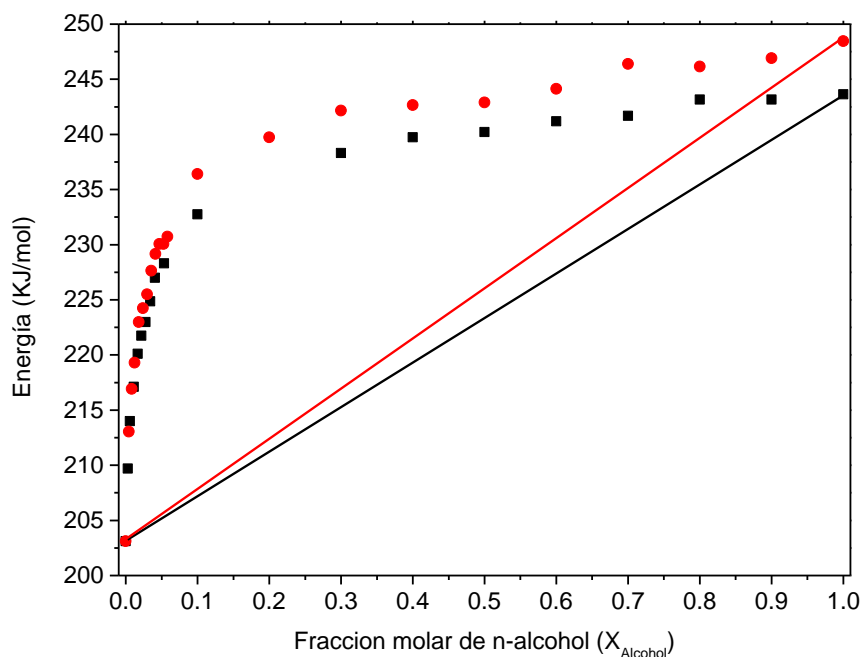


Figura 104. Energía de la transición de la banda B1 respecto de la $X_{n\text{-alcohol}}$ en las soluciones n-alcohol-benceno, (■) n-octanol, (●) n-pentanol, Comportamiento ideal de la mezcla: (--) n-octanol-Benceno, (--) n-pentanol-benceno.

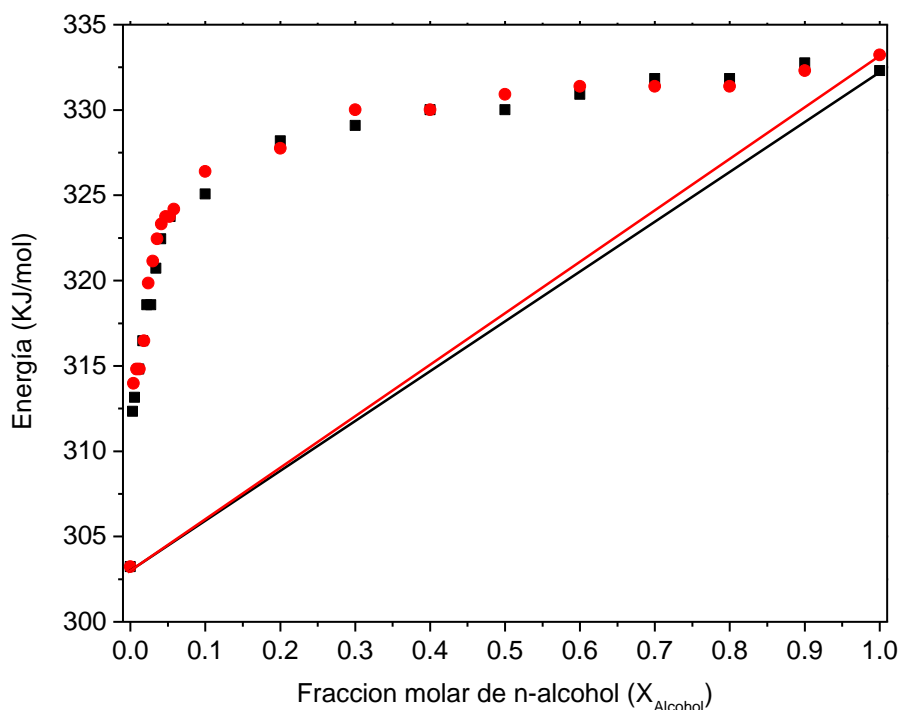


Figura 105. Energía de la transición de la banda B₂ respecto de la $X_{n\text{-alcohol}}$ en las soluciones n-alcohol-benceno, (■) n-octanol, (●) n-pentanol, Comportamiento ideal de la mezcla: (—) n-octanol-Benceno, (—) n-pentanol-benceno.

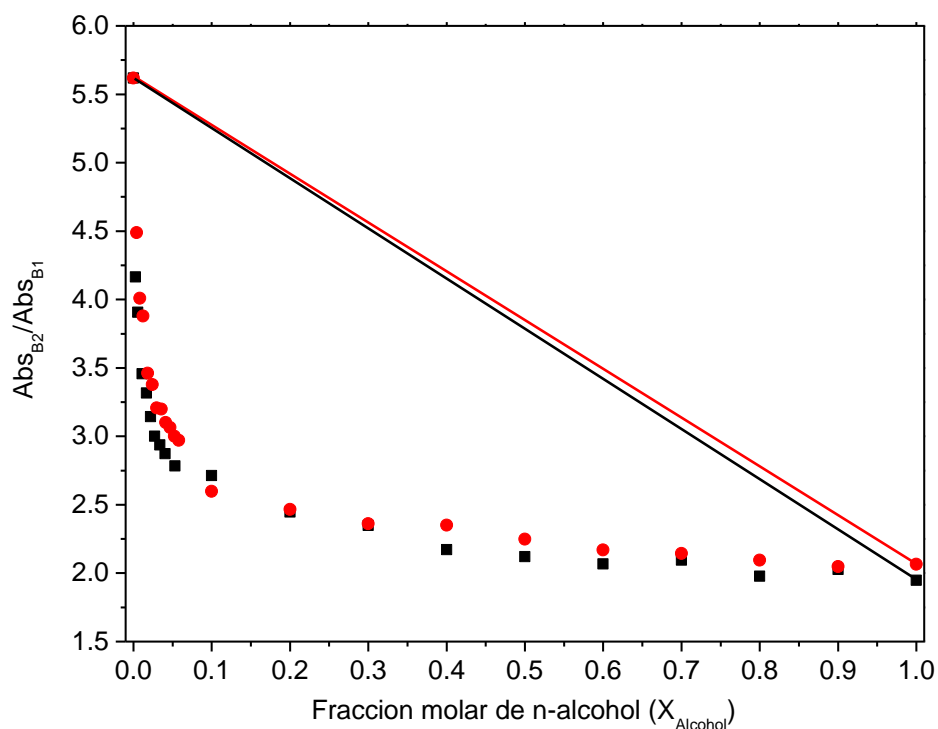


Figura 106. Relación de absorbancias Abs_{B2}/Abs_{B1} respecto de la $X_{n-alcohol}$ en las soluciones n-alcohol-benceno, $[QB] = 1.5 \times 10^{-4}$ M. (■) n-octanol, (●) n-pentanol, Comportamiento ideal de la mezcla: (—) n-octanol-Benceno, (—) n-pentanol-benceno.

Estos resultados indican que para los alcoholes estudiados las mezclas n-alcohol-benceno son no ideales a la hora de rodear la sonda. Cada uno de los componentes posee una marcada diferencia en su afinidad para solvatar la molécula prueba por lo que resulta interesante conocer si la mezcla sigue un comportamiento de un paso o de dos pasos durante la solvatación preferencial de QB. Los resultados del ajuste de los datos experimentales para la banda B1 siguiendo las Ecuaciones 21 y 27 se muestran en la Figura 107 para el n-octanol y en la Figura 108 para el n-pentanol.

Al ajustar los datos con el modelo de un paso se obtuvieron valores de r^2 de 0,951 para el n-pentanol y 0,968 para el n-octanol. Cuando este mismo tratamiento se realizó considerando un proceso de solvatación de dos pasos los valores de r^2 obtenidos fueron de 0,991 para el n-pentanol y de 0,997 para el n-octanol. La mejora en el ajuste de los datos al cambiar de modelo es indicativo de que la solvatación de QB ocurre a través de un mecanismo de dos pasos. A partir del ajuste se obtuvieron las constantes de intercambio K_1 y K_2 , los resultados se muestran en la Tabla 10.

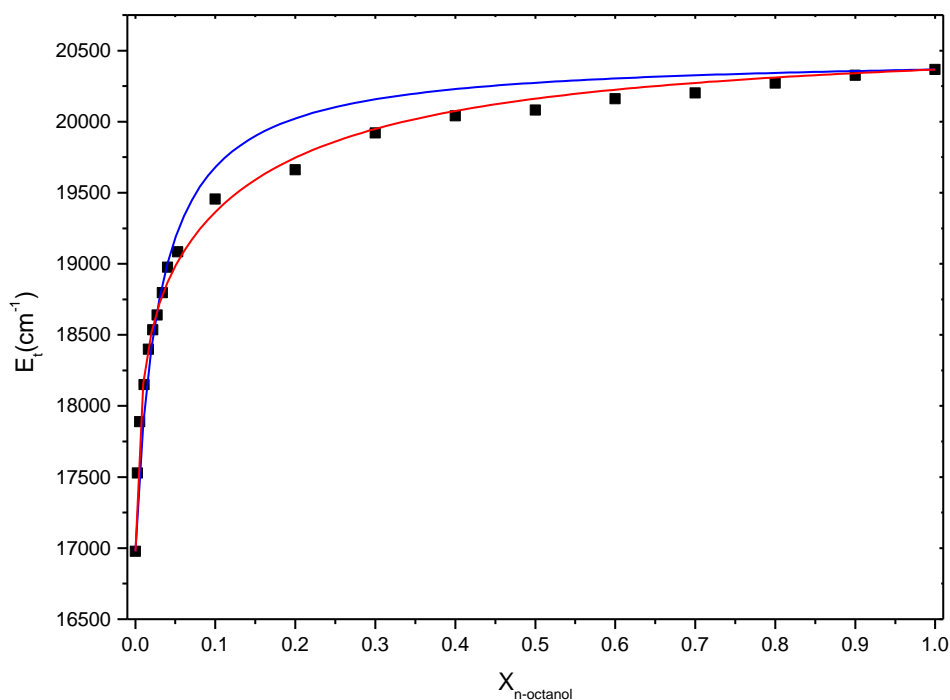


Figura 107. E_t de la molécula prueba QB en función $X_{n\text{-octanol}}$ para mezclas n-octanol/Benceno. Ajuste no lineal de solvatación: (—) en un paso, (—) en dos pasos.

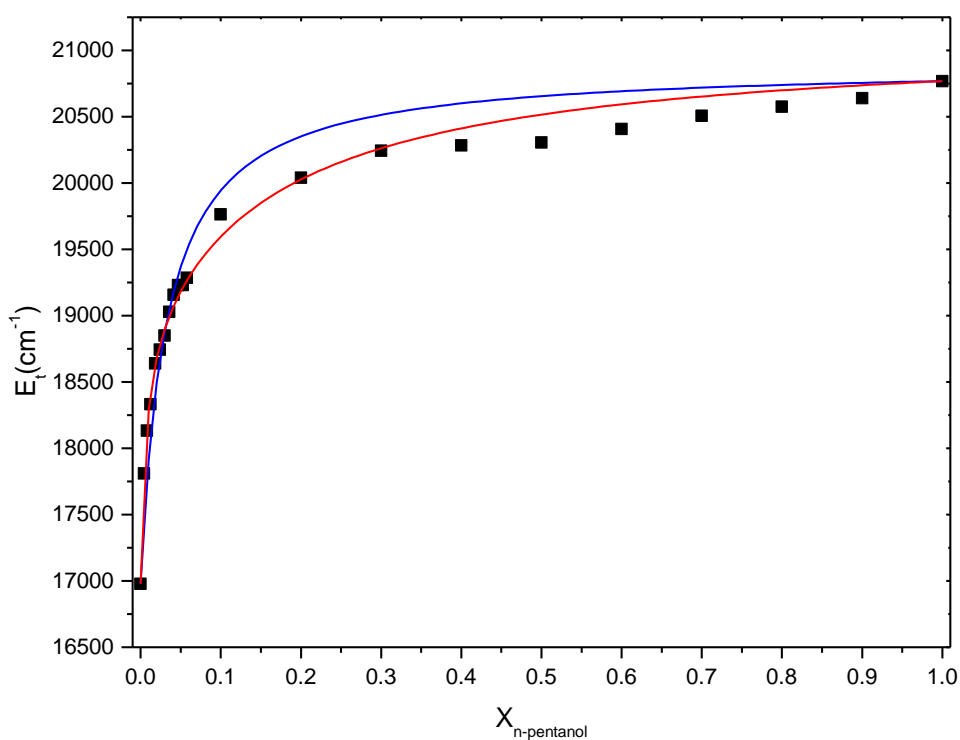


Figura 108. E_t de la molécula prueba QB en función $X_{n\text{-pentanol}}$ para mezclas n-pentanol/Benceno. Ajuste no lineal de solvatación: (—) en un paso, (—) en dos pasos.

Tabla 10. Valores de K_1 y K_2 obtenidos por el ajuste de E_t de la molécula prueba QB utilizando el modelo de solvatación preferencial de dos pasos.

	K_1	K_2
Benceno:n-pentanol	$173,3 \pm 19,1$	$6,59 \pm 0,60$
Benceno:n-octanol	$170,6 \pm 11,8$	$7,35 \pm 0,46$

Puede surgir la pregunta acerca de por qué QB, que es soluble en disolventes puros: n-alcohol y benceno, prefiere ser solvatado por moléculas n-alcohol cuando se disuelve en la mezcla n-alcohol-benceno. En este sentido, se debe tener en cuenta que la solvatación del soluto se produce no sólo por las interacciones no específicas, sino también por interacciones específicas tales como por formación de enlace de puente de hidrógeno entre el soluto y el disolvente molecular y que QB es una sonda molecular que puede detectar específicamente las interacciones de puente de hidrógeno en su microambiente. Se puede observar que los valores de la relación de absorbancia se desvían considerablemente de la linealidad en todas las mezclas. Por otra parte, los valores de la relación Abs_{B2}/Abs_{B1} disminuyen dramáticamente hasta un valor de ~ 2 cuando la fracción molar supera el 0,1 lo que demuestra junto con los altos valores de constante de equilibrio K_1 que las interacciones de puente de hidrógeno juegan un papel crucial en la solvatación preferencial del QB en la mezclas n-alcohol:benceno. Los valores de las constantes de intercambio también demuestran la existencia de una interacción entre los n-alcoholes y el benceno durante la solvatación de la molécula prueba, probablemente entre los anillos aromáticos del benceno y el grupo OH del alcohol.

Una vez caracterizado el medio donde se generarán las micelas inversas y conociendo que la molécula prueba se solvata por puente de hidrógeno por los n-alcoholes a través de un proceso de solvatación preferencial de dos pasos se procedió a estudiar el comportamiento de la sonda en presencia de los surfactantes.

III.8.2. Variación de la concentración de surfactante

Con el fin de investigar a qué concentración de surfactante comienza a formarse el sistema micelar y dónde se ubica la molécula prueba, se procedió a investigar el efecto que produce la variación de la concentración de surfactante sobre el espectro de QB,

manteniendo constante el parámetro W_0 , la concentración de cosurfactante y la concentración de la molécula prueba.

Se iniciaron los estudios con el surfactante G12-2-12 realizándose estudios espectroscópicos a una concentración fija de $[QB] = 1,5 \times 10^{-4}$ M y variando la concentración molar de G12-2-12 a bajo contenido acuoso, $W_0 = 5$. Cabe destacar que debido a la imposibilidad de disolver el surfactante Gemini en altas concentraciones (>0.01 M) en ausencia de agua, se debió añadir la cantidad correspondiente a $W_0 = 5$ que fue la mínima cantidad de agua necesaria para obtener una solución stock homogénea de dicho surfactante.

En las Figuras 109 y 110 se muestran los espectros de absorción de QB, en los sistemas agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno a $W_0 = 5$ con n-pentanol y n-octanol respectivamente. Se observa como la banda de absorción B_1 experimenta un corrimiento hipsocrómico al aumentar la concentración de G12-2-12 para ambos cosurfactantes utilizados, lo que refleja un aumento en la polaridad del microentorno donde se localiza QB.

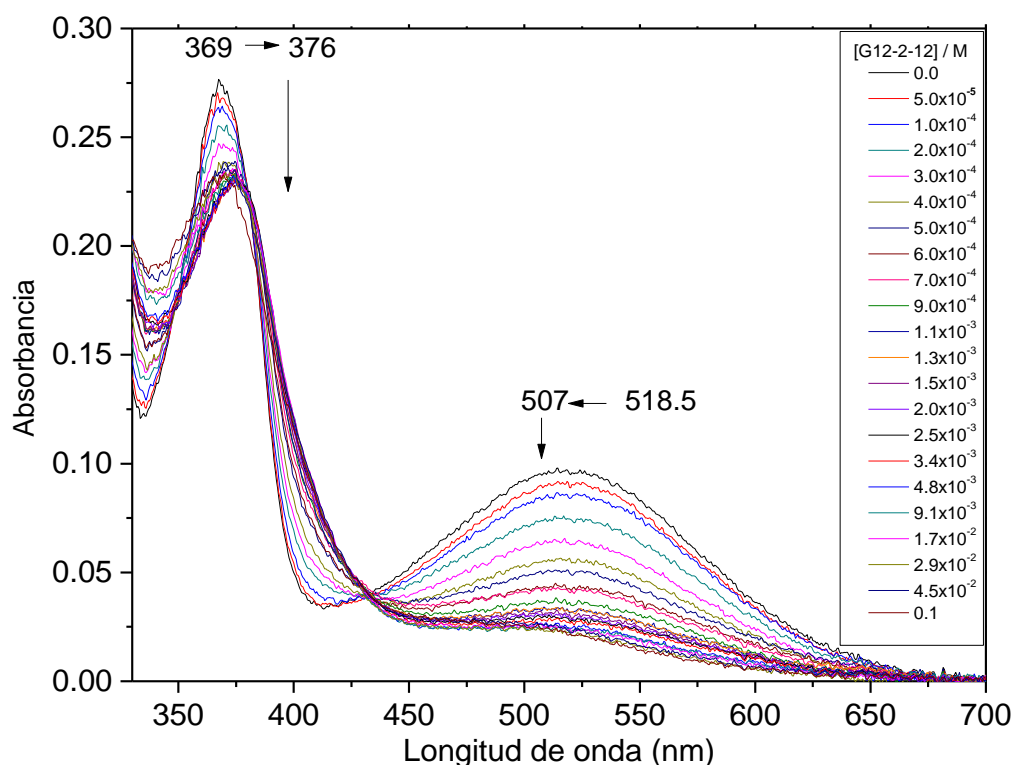


Figura 109: Espectros UV-vis de QB en el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno al variar la concentración de surfactante. $W_0=5$, $[n\text{-pentanol}]=0,7$ M; $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.

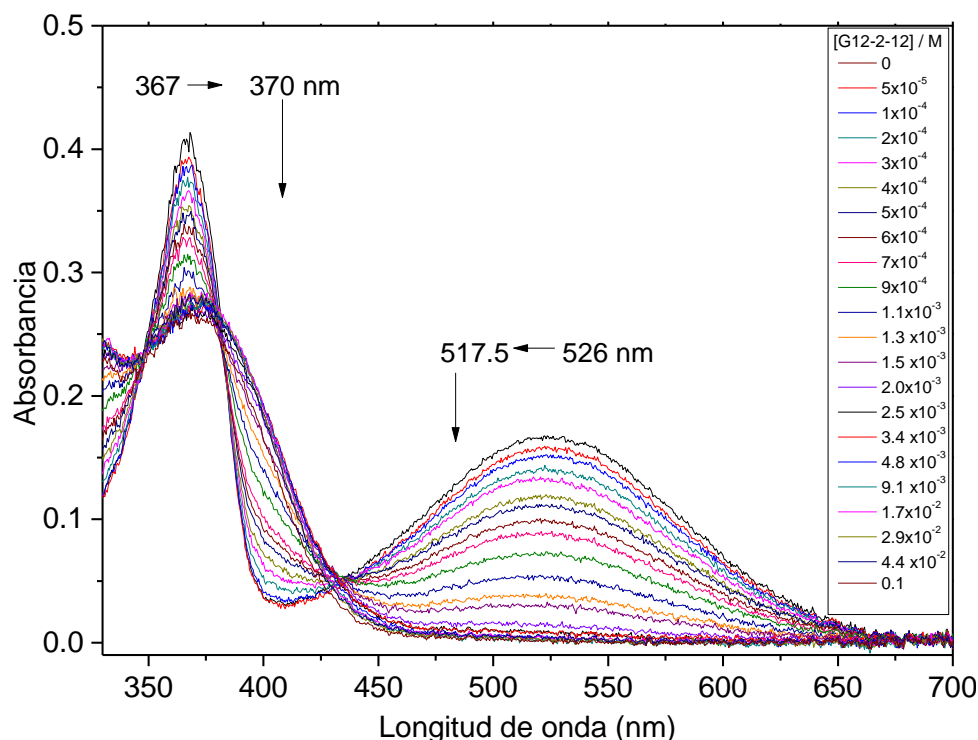


Figura 110. Espectros UV-vis de QB en el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno al variar la concentración de surfactante. $W_0=5$, $[n\text{-octanol}]=0,7\text{ M}$; $[QB]=1,5 \times 10^{-4}\text{ M}$.

También es importante notar que la absorbancia de la banda B_1 disminuye enormemente con el agregado de G12-2-12 hasta desaparecer completamente en el caso del n-octanol. Esto es notable pues es sabido que la relación de absorbancias entre la banda B_1 y la banda B_2 ($AbsB_2/AbsB_1$) es altamente sensible a la capacidad donora de puente de hidrógeno del medio que la rodea.¹⁵⁶ En ambos gráficos es posible observar la presencia de un punto isobéptico ubicado $\lambda = 432,5\text{ nm}$. La presencia de un punto isobéptico es indicativo de la presencia de un equilibrio simple de la molécula QB entre dos microentornos diferentes.

A fin de comparar las propiedades del Gemini con su “monómero” se realizaron estudios espectroscópicos a una concentración fija de $[QB] = 1,5 \times 10^{-4}\text{ M}$ y variando la concentración de DTAB. Los espectros de absorción de QB cuando se varía la concentración de DTAB en la solución para sistemas DTAB/n-alcohol/benceno con n-pentanol y n-octanol se muestran en las Figuras 111 y 112, respectivamente.

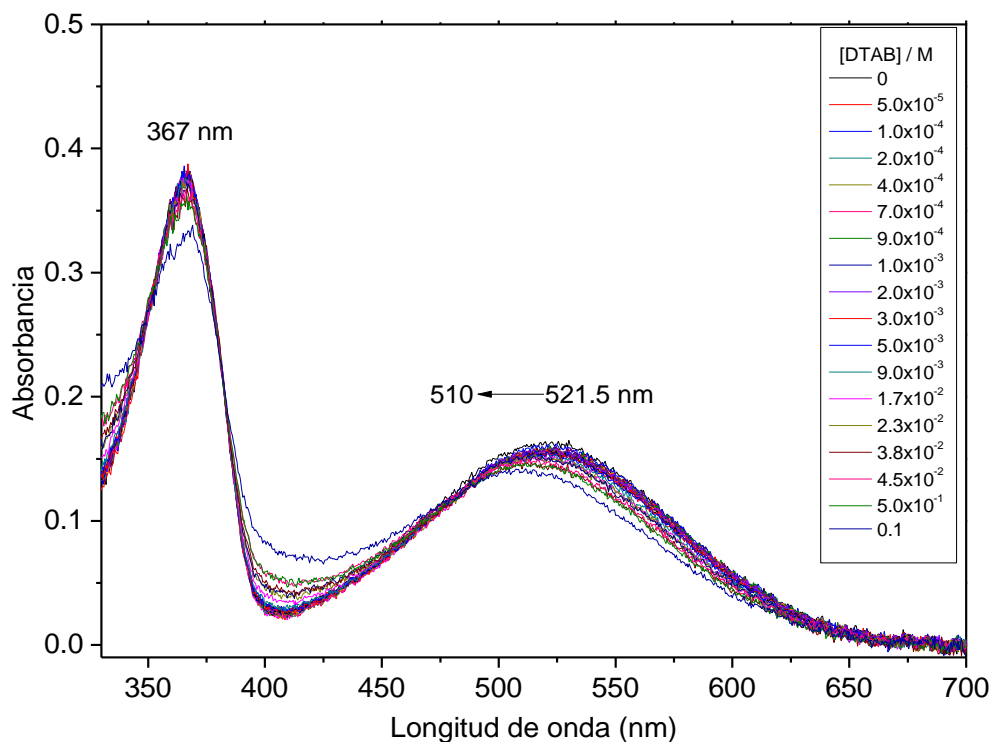


Figura 111. Espectros UV-vis de QB en el sistema agua/DTAB/n-pentanol/benceno al variar la concentración de surfactante. $W_0=5$, $[n\text{-pentanol}]=0,7\text{ M}$; $[QB]=1,5 \times 10^{-4}\text{ M}$.

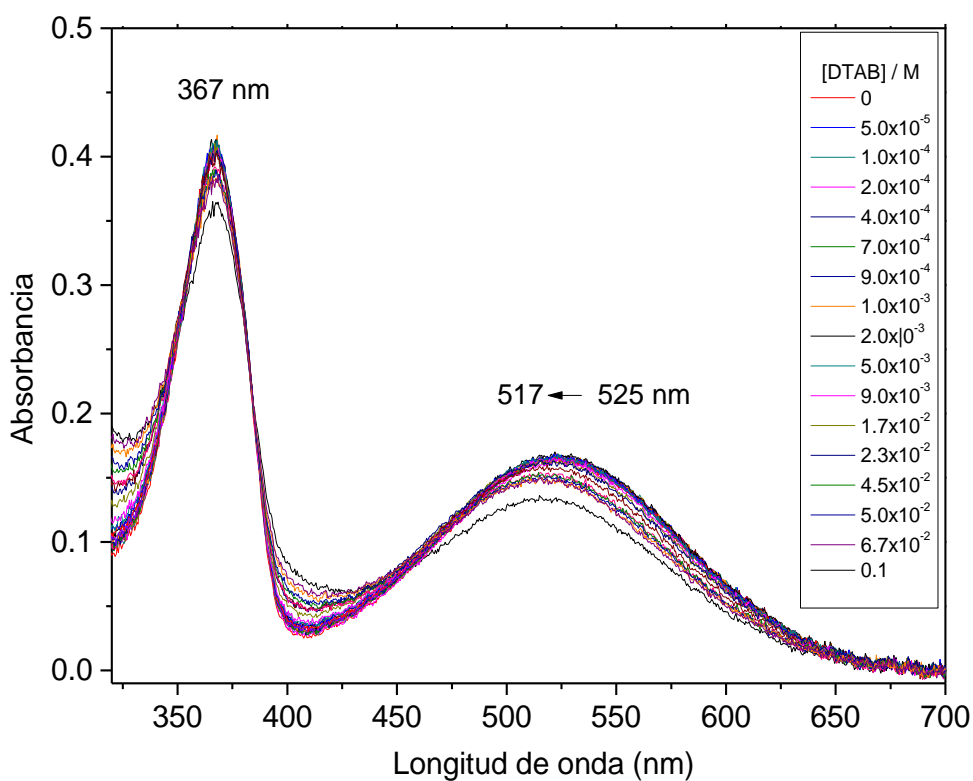


Figura 112. Espectros UV-vis de QB en el sistema agua/DTAB/n-octanol/benceno al variar la concentración de surfactante. $W_0=5$, $[n\text{-octanol}]=0,7\text{ M}$; $[QB]=1,5 \times 10^{-4}\text{ M}$.

Se observa en los gráficos como la banda de absorción B_1 experimenta un corrimiento hipsocrómico al aumentar la concentración molar de DTAB para ambos alcoholes, lo que refleja un aumento en la polaridad del microentorno donde se localiza QB. Si se observa cuidadosamente es posible determinar en ambos gráficos la presencia de un punto isobéstico a $\lambda = 484$ nm indicando un equilibrio de reparto simple por parte de QB entre dos microentornos diferentes.

Vale aclarar que se ha demostrado el efecto de otros factores sobre los valores de Abs_{B_2}/Abs_{B_1} . Los espectros de QB en micelar inversas del surfactante BHDC a $W_0=0$, presentan un aumento en los valores de la relación Abs_{B_2}/Abs_{B_1} así como también una disminución en la absorción de la banda B_1 . Para explicar estos resultados se ha sugerido la existencia de una interacción específica entre QB y BHDC. La interacción electrostática entre la carga positiva de la cabeza polar del BHDC y la carga negativa de QB (anillo fenolato), alteraría la banda de transferencia de carga intermolecular del QB, disminuyendo el coeficiente de extinción molar de la banda B_1 .^{64,286-291} Esta interacción no sería específica del surfactante ya que también se puso en evidencia en presencia de líquidos iónicos.²⁹²

Por otra parte, la interacción QB-BHDC es un fenómeno que ocurre en la interfaz micelar ya que los valores de la relación de absorbancia solo cambian una vez formadas las micelas, es decir, a concentraciones de surfactante por encima del valor de la CMC. La interacción electrostática entre QB y la carga positiva del surfactante domina la espectroscopia de la molécula QB a $W_0=0$ y supera ampliamente el efecto de polarizabilidad que proporciona el grupo bencilo. La interacción específica entre QB y BHDC puede anclar la sonda en un lugar definido en los agregados.

III.8.3. Obtención de la CMC_i

Al aumentar la concentración de surfactante las moléculas anfifílicas tienden a agruparse y organizarse en micelas, es decir que la solución pasa de ser un medio homogéneo a ser un medio microheterogéneo con entornos bien definidos. En ausencia de agregados la molécula prueba se encuentra solvatada por el n-alcohol y el benceno y al formarse las micelas la presencia de cargas dentro de la molécula favorece la ubicación de la misma en el interior micelar. De esta forma la molécula sentirá ambientes distintos antes y después de la CMC, lo cual se reflejará en la posición de las bandas de absorción.

Así, del gráfico de la posición de las bandas de absorción se puede estimar el valor de la CMC, el cual corresponde al punto de inflexión de las curvas.

En la Figura 113, se grafica la variación de λ_{\max} de la banda B_1 con el logaritmo de la concentración de surfactante. El valor de CMC encontrado para micelas inversas formadas utilizando n-pentanol es de $3,4 \times 10^{-4}$ M. Por otro lado, para micelas inversas formadas utilizando n-octanol, se obtuvo un valor de CMC de $7,0 \times 10^{-4}$. Esto indica que el proceso de agregación del surfactante es ligeramente favorecido cuando se utiliza n-pentanol.

La longitud de onda de las bandas B_1 para a bajas concentraciones de surfactante corresponden a la del medio homogéneo n-alcohol:benceno, mientras que para altas concentraciones es posible asumir que corresponden a los ambientes en la interfaz micelar. Para la molécula QB un aumento de la polaridad del medio produce un corrimiento hipsocrómico de la banda B_1 , hecho que coincide con lo que se observa en la Figura 113. Es posible notar que el valor de $\lambda_{\max} B_1$ del sistema con n-pentanol es menor que el correspondiente al sistema con n-octanol para todas las concentraciones. Esto es especialmente importante para concentraciones superiores a la CMC donde se revela que la polaridad de la interfaz micelar en micelas inversas con n-pentanol es notablemente mayor que en aquellas formadas en n-octanol.

Para el DTAB la variación de λ_{\max} de la banda B_1 con el logaritmo de la concentración molar de DTAB se grafica en la Figura 114 del cual se puede obtener el valor de la CMC.

El valor de CMC encontrado para micelas inversas formadas utilizando n-pentanol como cosurfactante es de $6,6 \times 10^{-3}$ M. Por otro lado, para micelas inversas formadas con n-octanol como cosurfactante, se obtuvo un valor de CMC de $5,5 \times 10^{-3}$ M. Esto indica que el proceso de agregación del surfactante es similar tanto si se utiliza n-octanol como si se utiliza n-pentanol como cosurfactante. La banda B_2 para ambos sistemas se ubica en 367 nm y no sufre corrimientos con la variación de la concentración de DTAB. Por su parte, la polaridad de la interfaz micelar en micelas inversas sensada por B_1 en el sistema con n-pentanol es notablemente mayor que en aquellas formadas en n-octanol, comportamiento muy similar a G12-2-12

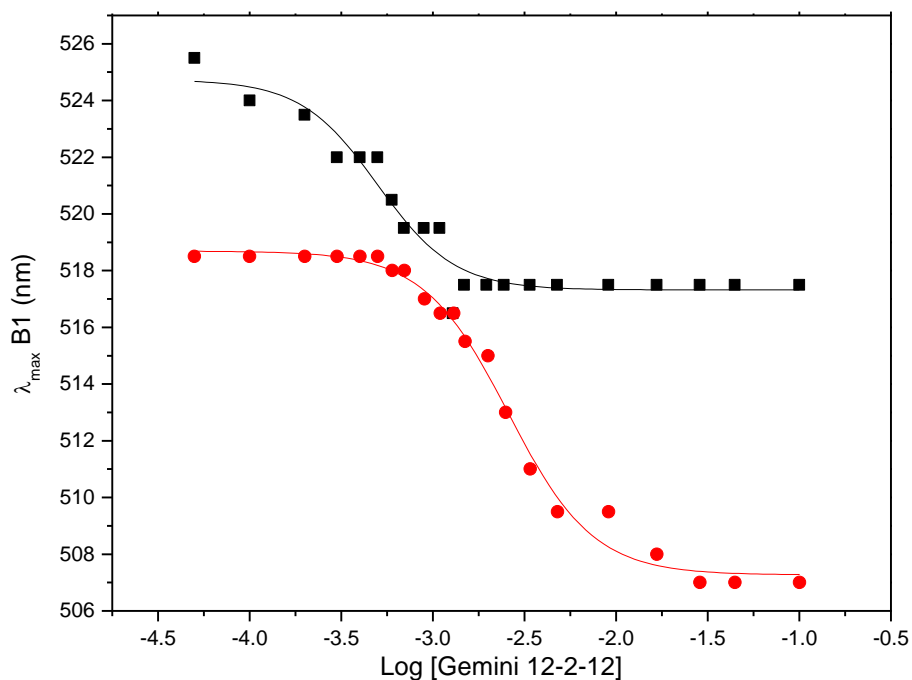


Figura 113: λ_{\max} de la banda B₁ al variar la concentración de Gemini en el sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno. $W_0=5$, [n-alcohol]=0,7 M. (■) n-octanol, (●) n-pentanol, Las líneas (—) y (—) representan el ajuste sigmoideo de los puntos para el sistema con n-octanol y n-pentanol respectivamente.

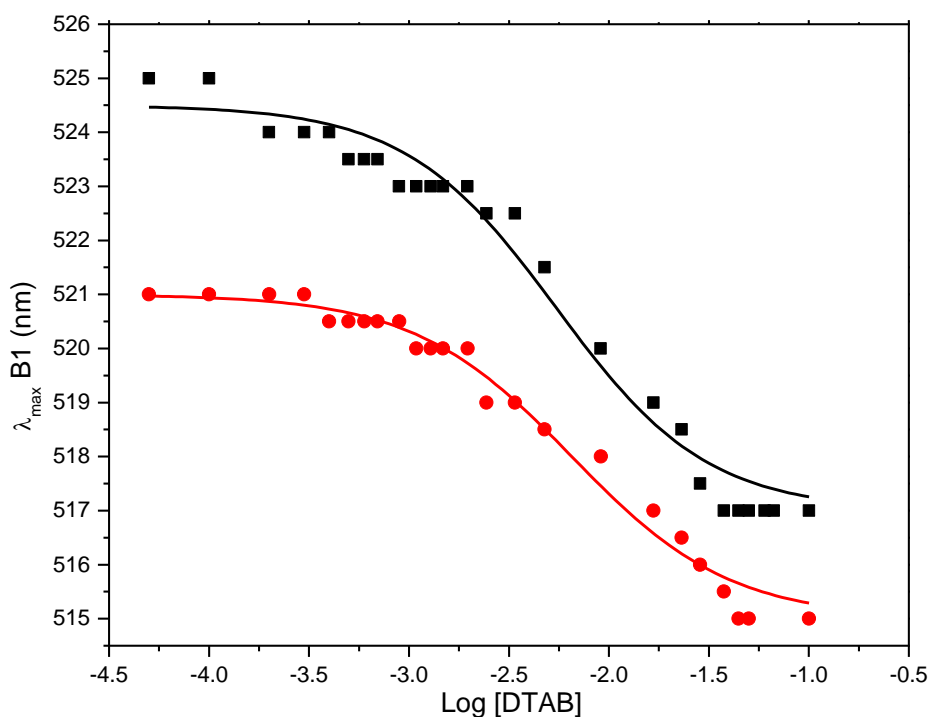


Figura 114: λ_{\max} de la banda B₁ al variar la concentración de DTAB en el sistema agua/DTAB/n-alcohol/benceno. $W_0=5$, [n-alcohol]=0,7 M. (■) n-octanol, (●) n-pentanol, (—) y (—) Ajuste sigmoideo de los puntos para el sistema con n-octanol y n-pentanol respectivamente.

III.8.4. Capacidad donora de puente de hidrógeno

Cuando se estudia la variación de la concentración de surfactante Gemini se observa un comportamiento muy particular: la disminución abrupta de la intensidad de la banda B_1 al aumentar la concentración de surfactante. Este comportamiento en la banda B_1 en presencia del surfactante G12-2-12 genera que la relación de absorbancias aumente ($Abs_{B2}/Abs_{B1} \sim 9$ para el n-pentanol y ~ 60 para n-octanol) respecto del medio homogéneo ($Abs_{B2}/Abs_{B1}=2,8$), indicando que para las micelas inversas de G12-2-12 la relación de absorbancias pierde su utilidad como sensora de la capacidad donora de puente de hidrógeno del entorno inmediato a la sonda molecular (Figura 115).

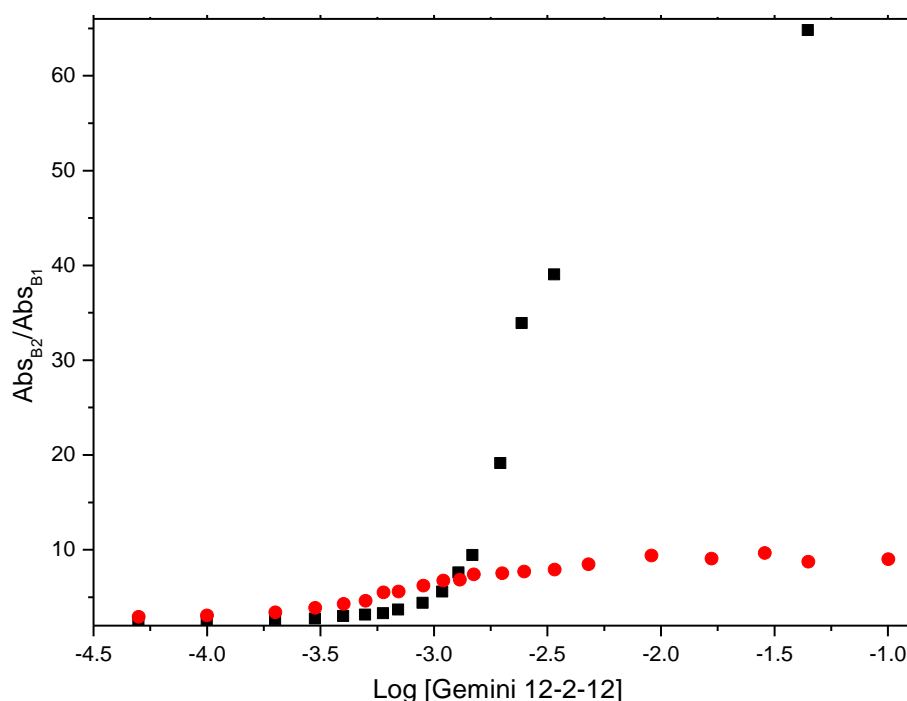


Figura 115: Abs_{B2}/Abs_{B1} al variar [G12-2-12] en el sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno. $W_0=5$, [n-alcohol]=0,7 M. (■) n-octanol, (●) n-pentanol.

Por su parte, la Figura 116, muestra que Abs_{B2}/Abs_{B1} se mantiene constante con el aumento de la concentración de DTAB para ambos n-alcoholes. Sabiendo que la relación de absorbancias disminuye al aumentar la capacidad dadora de puente de hidrógeno del medio los resultados obtenidos indican que no existe cambio en el entorno inmediato que rodea la molécula prueba manteniéndose solvatada por puente de hidrógeno tanto en el medio continuo como en la interfaz micelar.

En la Tabla 11 se muestran los resultados de $\lambda_{\max} B_1$ y de la relación Abs_{B2}/Abs_{B1} hallados para los sistemas DTAB/n-alcohol/benceno, Gemini/n-alcohol/benceno y a modo comparativo, los valores correspondientes al agua pura obtenidos de bibliografía.

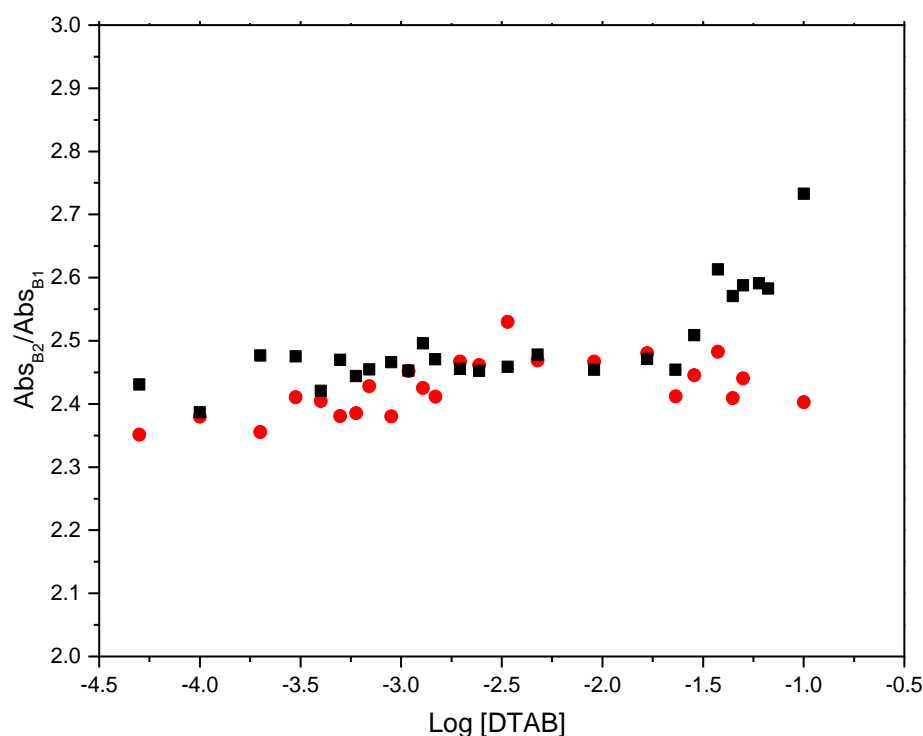


Figura 116. Abs_{B2}/Abs_{B1} al variar la concentración de DTAB en el sistema agua/DTAB/n-alcohol/benceno. $W_0=5$, $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M. (■) n-octanol, (●) n-pentanol.

Tabla 11. Comparación de la longitud de onda del máximo de la banda B_1 , de la relación Abs_{B2}/Abs_{B1} y CMC hallados para los sistemas Gemini y DTAB.

Sistema			
	$\lambda_{\max} B_1$	Abs_{B2}/Abs_{B1}	CMC
agua/n-pentanol/DTAB/benceno	515 nm	~2,4	$6,61 \times 10^{-3} \pm 8 \times 10^{-5} M$
agua/n-octanol/DTAB/benceno	517 nm	~2,4	$5,52 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-4} M$
agua/n-pentanol/G12-2-12/benceno	507 nm	9,3	$3,39 \times 10^{-4} \pm 5 \times 10^{-6} M$
agua/n-octanol/G12-2-12/benceno	517 nm	65	$7,03 \times 10^{-4} \pm 6 \times 10^{-6} M$
agua	441 nm ^a	1,1 ^a	

CMC_i obtenida para $W_0=5$ y $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M. ^a A modo comparativo se muestran los valores correspondientes al agua pura obtenidos de bibliografía⁶⁴.

Tal como se mencionó en la introducción, un aumento de la polaridad del medio produce un corrimiento hipsocrómico de la banda B_1 , hecho que coincide con lo que se observa en la Figura 114 al pasar de un medio poco polar (pentanol:benceno) a un medio altamente polar (agua:interfaz micelar). Sin embargo, si bien el comportamiento para ambos sistemas estudiados es similar (ambos se corren a menores λ), es posible notar a partir de la

Tabla 11 que el valor de λ_{\max} de la banda B_1 para el sistema con n-pentanol es menor que el correspondiente al sistema con n-octanol, por lo que la polaridad de la interfaz micelar existente en micelas inversas con n-pentanol como cosurfactante es ligeramente mayor que en aquellas formadas n-octanol.

Cuando se compara la CMC para ambos surfactantes se observa que el surfactante Gemini presenta una CMC que es un orden de magnitud menor que el correspondiente monómero. Al igual que para la formación de micelas directas la presencia del espaciador del surfactante G12-2-12 juega un rol fundamental en la formación de agregados. Una mayor cercanía de las cabezas polares entre si disminuye la solubilidad en el solvente apolar externo y favorece la formación de micelas en comparación con su monómero.

III.8.5. Constante de partición de QB

Considerando que la presencia de un punto isosbético en las Figuras 109-112 indica que la molécula está involucrada en un equilibrio de reparto simple y teniendo en cuenta la fuerte disminución de la absorbancia de la banda B_1 en los espectros de absorción de QB al variar la concentración de surfactante se procedió a determinar el valor de la constante de reparto, K_p , de la sonda entre el solvente orgánico y la interfaz micelar. Esto se llevó a cabo para los sistemas formados con n-pentanol y n-octanol siguiendo el procedimiento descrito en la sección de Materiales y Métodos (página 73).

Las Figuras 117 y 118 muestran la variación de $(A_T^\lambda)/[QB]$ con la concentración molar de G12-2-12 para los sistemas con n-pentanol y n-octanol como cosurfactante respectivamente. Por su parte las Figuras 119 y 120 muestran la variación de $(A_T^\lambda)/[QB]$ con la concentración de DTAB para el sistema con n-pentanol y n-octanol respectivamente.

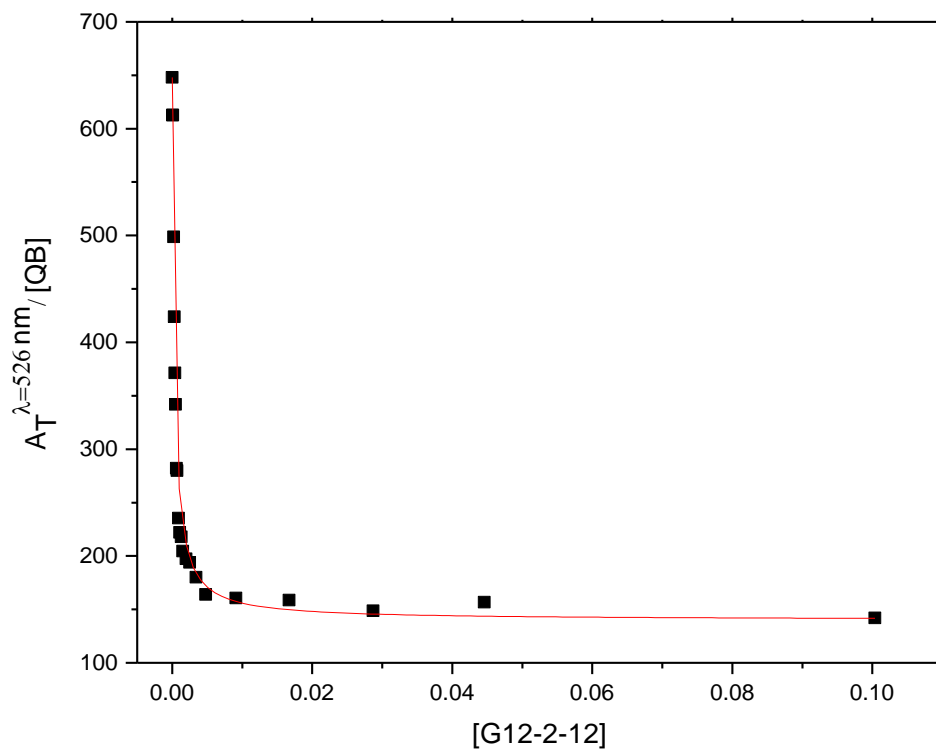


Figura 117. Absorbancia total a 526 nm/[QB] vs. concentración de surfactante Gemini para el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $W_0=5$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7 \text{ M}$. Ajuste aplicando la Ecuación 33.

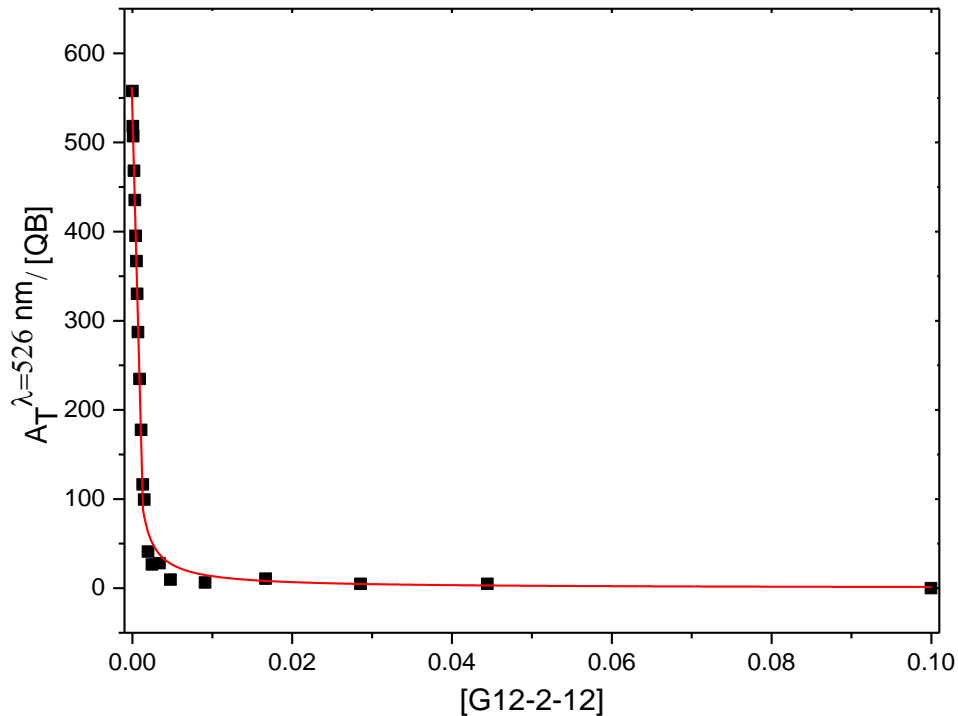


Figura 118. Absorbancia total a 526 nm/[QB] vs. concentración de surfactante G12-2-12 para el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $W_0=5$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7 \text{ M}$. Ajuste aplicando la Ecuación 33.

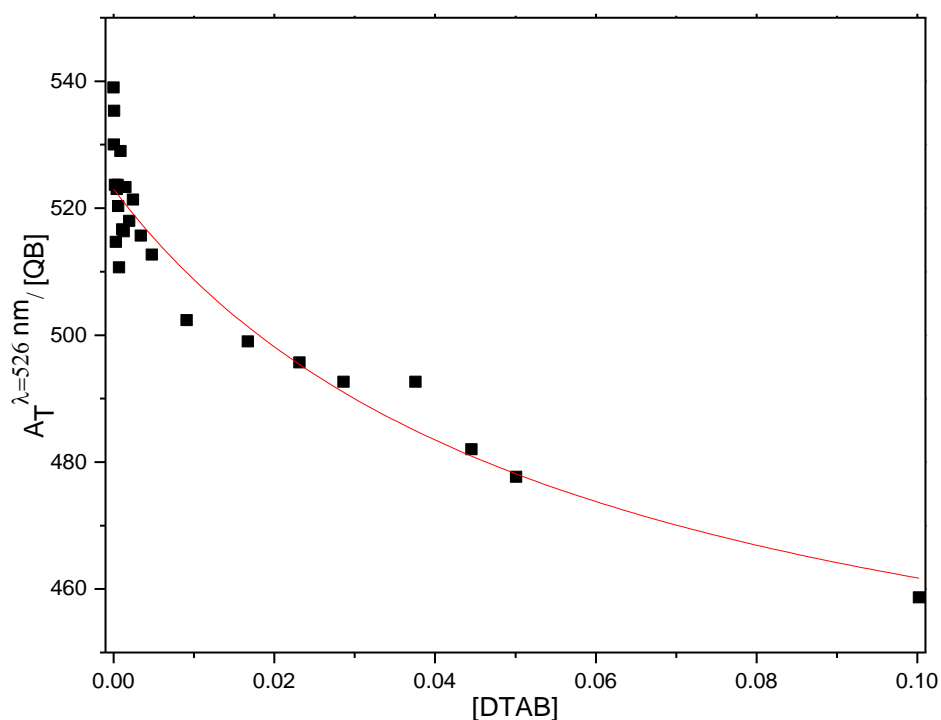


Figura 119. Absorbancia total a 526 nm/[QB] vs. concentración de surfactante DTAB para el sistema agua/DTAB/n-octanol/benceno. $W_0=5$ y [n-alcohol]=0,7 M. Ajuste aplicando la Ecuación 33.

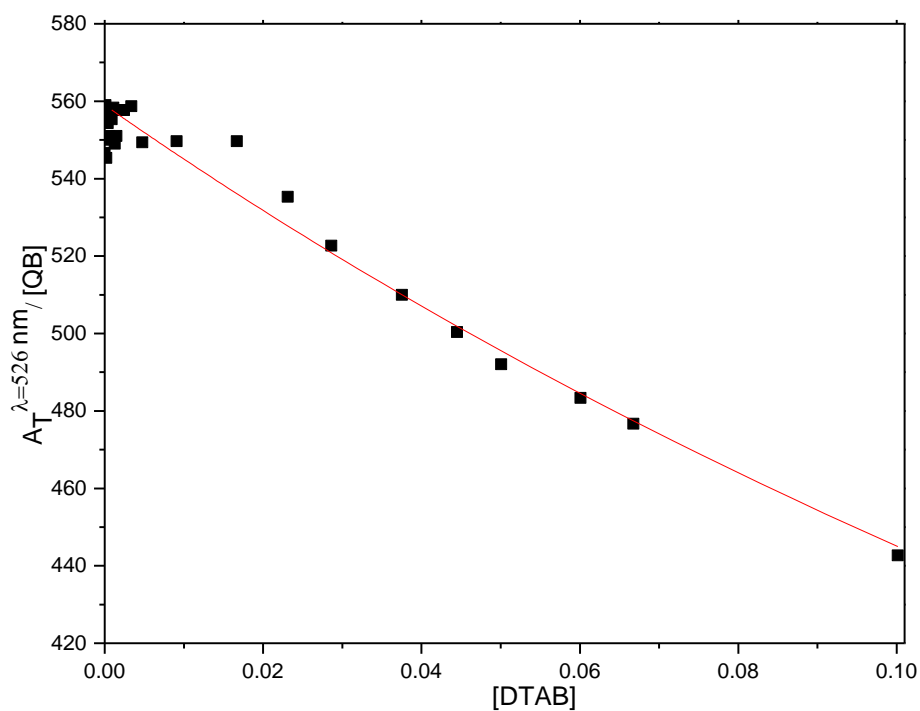


Figura 120. Absorbancia total a 526 nm/[QB] vs. concentración de surfactante DTAB. Para el sistema agua/DTAB/n-pentanol/benceno. $W_0=5$ y [n-alcohol]=0,7 M. Ajuste aplicando la Ecuación 33.

Los fenómenos que pueden afectar el reparto de la molécula prueba son:

- (i) Solvatación de la molécula prueba por el n-alcohol.

- (ii) Solvatación del surfactante por el agua y el n-alcohol en la interfaz micelar.
- (iii) Posición del cosurfactante en la interfaz micelar.
- (iv) Interacción electrostática específica molécula prueba:surfactante.

Los n-alcoholes solvatan preferentemente a la molécula prueba por puente de hidrógeno produciendo una mayor solubilidad en el solvente externo y consecuentemente constata de reparto más pequeña. Por su parte la solvatación del surfactante aumenta la polaridad interfacial atrayendo a la sonda hacia la interfaz micelar produciendo una constante de partición más grande. Por último, una interacción electrostática específica lleva la molécula prueba hacia la micela anclándola a la interfaz micelar produciendo un marcado incremento en la constante de partición.

En la Tabla 12 se muestran los valores de las constantes de partición de QB halladas para los sistemas DTAB/n-alcohol/benceno y G12-2-12/n-alcohol/benceno. Al comparar las constantes de reparto para el surfactante Gemini y su “monómero” se observa una diferencia de varios órdenes de magnitud. Esta diferencia fundamental se explica considerando la geometría de los surfactantes en cuestión y la proximidad de las cabezas polares en la interfaz de la micela inversa.

El surfactante DTAB presenta una única cabeza polar de amonio cuaternario que puede disponerse a una distancia termodinámica de equilibrio respecto de las otras cabezas polares en la cual la repulsión intermolecular se ve apantallada por la acción de los cosurfactantes. Por su parte el surfactante G12-2-12 presenta dos cabezas polares unidas entre sí por un espaciador lo que genera dos distancias de equilibrio: una distancia fija y pequeña relacionada con la longitud del espaciador y una distancia termodinámica de equilibrio intermolecular similar a la del DTAB.

La cercanía de las cargas positivas en la molécula de Gemini favorece la interacción electrostática entre el fenolato del QB con las cabezas polares del surfactante que no puede ser compensada por el cosurfactante. De esta forma la interacción de la molécula prueba con el surfactante Gemini es netamente mayor que la interacción con el DTAB. La banda B₁ (que corresponde a la banda de transferencia de carga intramolecular del QB desde el fenolato al anillo aromático) sufre una disminución el coeficiente de extinción molar producto de la interacción electrostática.

Este resultado nos permite conocer más acerca de la fuerte interacción de los surfactantes Gemini con moléculas cargadas negativamente, como por ejemplo su inusual afinidad por el ADN.^{293,294}

Tabla 12. Comparación entre las constantes de partición halladas para los sistemas agua/surfactante/n-alcohol/benceno a partir del ajuste no lineal de los datos. $W_0=5$, $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M.

Sistema	K_p (M^{-1})
agua/DTAB/n-pentanol/benceno	$2,5 \pm 0,3$
agua/DTAB/n-octanol/benceno	17 ± 2
agua/ G12-2-12/n-pentanol/benceno	3086 ± 236
agua/ G12-2-12/n-octanol/benceno	3824 ± 250

III.8.6. Variación de W_0 a concentración de surfactante constante

Para obtener información más precisa acerca del rol de cada uno de los componentes en la formación de las micelas inversas de surfactante Gemini se iniciaron estudios variando el W_0 con n-pentanol y n-octanol como cosurfactantes. Debido a que la banda de absorción B_1 disminuye su absorbancia en presencia de surfactante Gemini se decidió trabajar en tres concentraciones diferentes de surfactante G12-2-12, todas ellas por encima de la CMC. La concentración 0,1 M presenta la interfaz menos interferida por la presencia del cosurfactante. Se estudió también la concentración 0,01 M buscando observar si la presencia de agua en el interior de la micela es capaz disminuir la interacción Gemini-QB y recuperar la banda B_1 . Por último se eligió la concentración 0,001 M debido que al trabajar a una concentración suficientemente baja de surfactante G12-2-12 que nos permita observar la banda B_1 pero por encima de la CMC es posible obtener información de cómo afecta la variación del parámetro W_0 al agua interfacial.

III.8.6.a. Variación de W_0 a $[G12-2-12]=0,1$ M

Las Figuras 121 y 122 muestran los espectros de absorción de QB, en los sistemas micelares Gemini con n-pentanol y n-octanol como cosurfactante respectivamente, cuando se varia el parámetro W_0 en el sistema. Se observó que un aumento de la cantidad de agua en el interior de las micelas no modificó la posición de las bandas ni la relación de absorbancias.

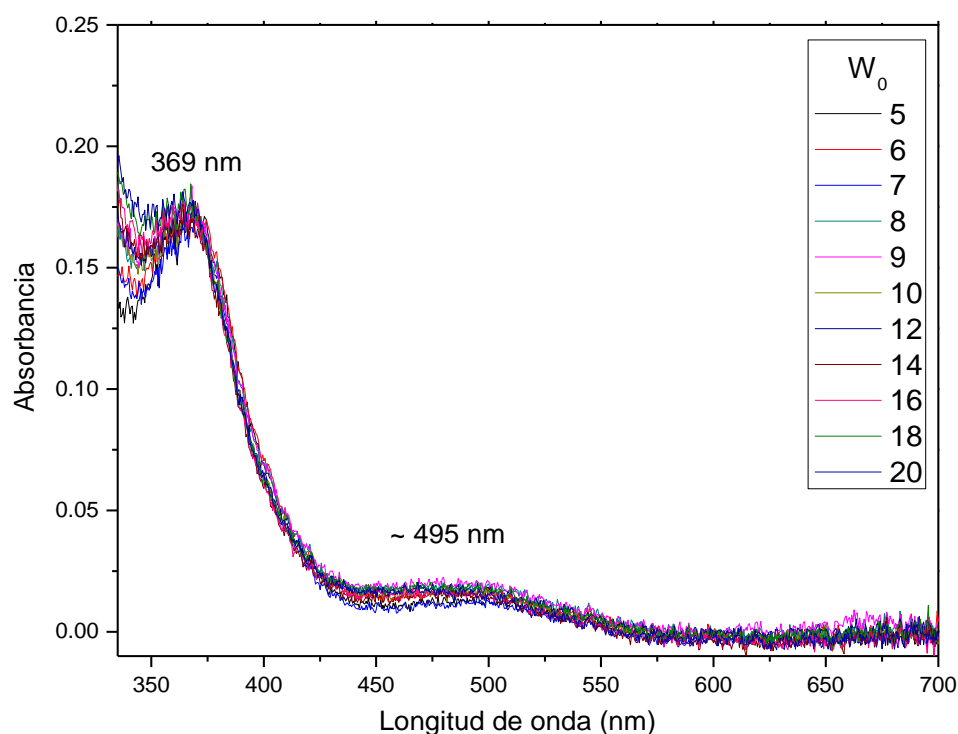


Figura 121. Espectros UV-vis de QB al variar la cantidad de agua en el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $W_{al}=7$, $[G12-2-12]=0,1$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M

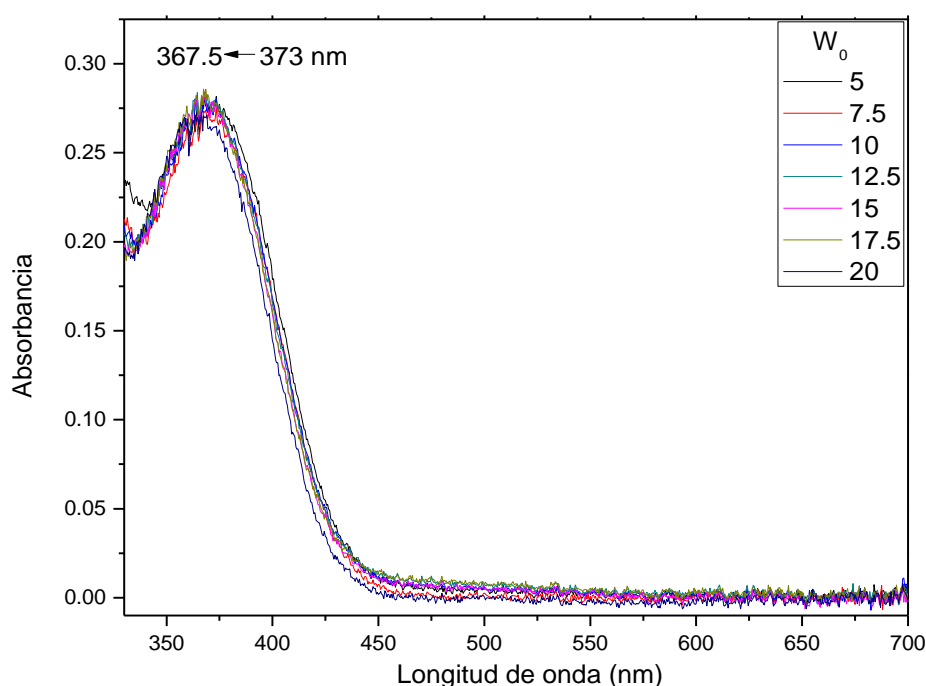


Figura 122. Espectros UV-vis de QB al variar la cantidad de agua en el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $W_{al}=7$, $[G12-2-12]=0,1$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.

Un detalle interesante de resaltar es que para el sistema con n-pentanol la banda B_1 aparece como un pequeño hombro, en el sistema con n-octanol esta no se observa. Dado

que el n-pentanol presenta una cola hidrocarbonada corta es posible considerar se encuentra en la interfaz micelar solvatando las cabezas polares más cerca del agua encapsulada. En este sistema la molécula prueba estaría ingresando al sistema estabilizada por las interacciones con el n-pentanol, con el surfactante y con el agua interfacial presentando una pequeña banda. En el caso del n-octanol por su longitud de cadena se ubicaría en la interfaz micelar del lado de las colas hidrocarbonadas solvatando a la molécula prueba. El agua entonces no alcanza al QB y la interacción QB-G12-2-12 produce una abrupta disminución en la absorción de la banda.

De esta manera el octanol podría ubicarse en la categoría de alcoholes de cadena larga y su acción estaría más ligada a la de un enlazador lipofílico mientras que el pentanol sería un alcohol de cadena corta actuando como un cosurfactante.

III.8.6.b. Variación de W_0 a $[G12-2-12] = 0,01$ M

Las Figuras 123 y 124 muestran los espectros de absorción de QB en los sistemas agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno con n-pentanol y n-octanol respectivamente con $[n\text{-alcohol}] = 0,7$ M. Debido a que la concentración de cosurfactante se mantuvo en 0,7 M en estos estudios la proporción de cosurfactante:surfactante es diez veces superior a los estudios anteriores. Para sistema con n-pentanol el espectro de QB no mostró cambios significativos con el aumento de W_0 . Por su parte el sistema con n-octanol para $W_0 > 12$ el QB presento un ligero aumento en la absorción de la banda B_1 . La acción conjunta de n-octanol (en mayor proporción debido a la baja concentración de surfactante) y del agua encapsulada ahora es capaz de romper la interacción QB-surfactante lo que restaura la banda B_1 .

III.8.6.c. Variación de W_0 a $[G12-2-12] = 1 \times 10^{-3}$ M

Las Figuras 125 y 126 muestran los espectros de absorción de QB en los sistemas agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno con n-pentanol y n-octanol respectivamente a $[n\text{-alcohol}] = 0,7$ M. A esta concentración se observa la banda B_1 y la misma sufre leve un corrimiento hipsocrómico con el aumento del contenido acuoso para ambos cosurfactantes.

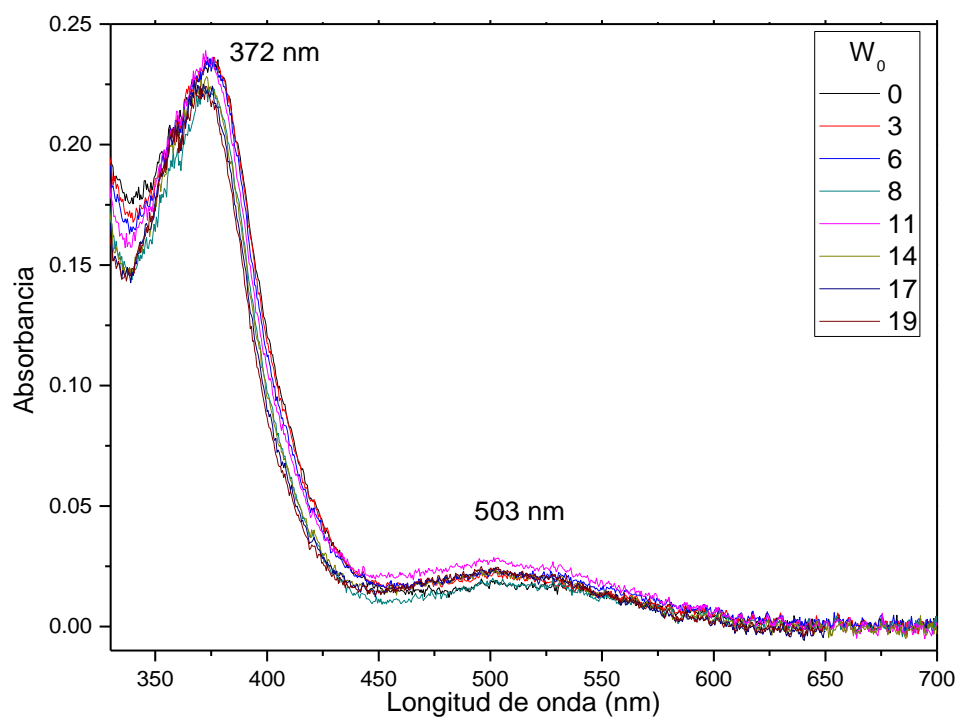


Figura 123. Espectros UV-vis de QB al variar la cantidad de agua en el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $W_{al}=70$, $[G12-2-12]=0,01$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.

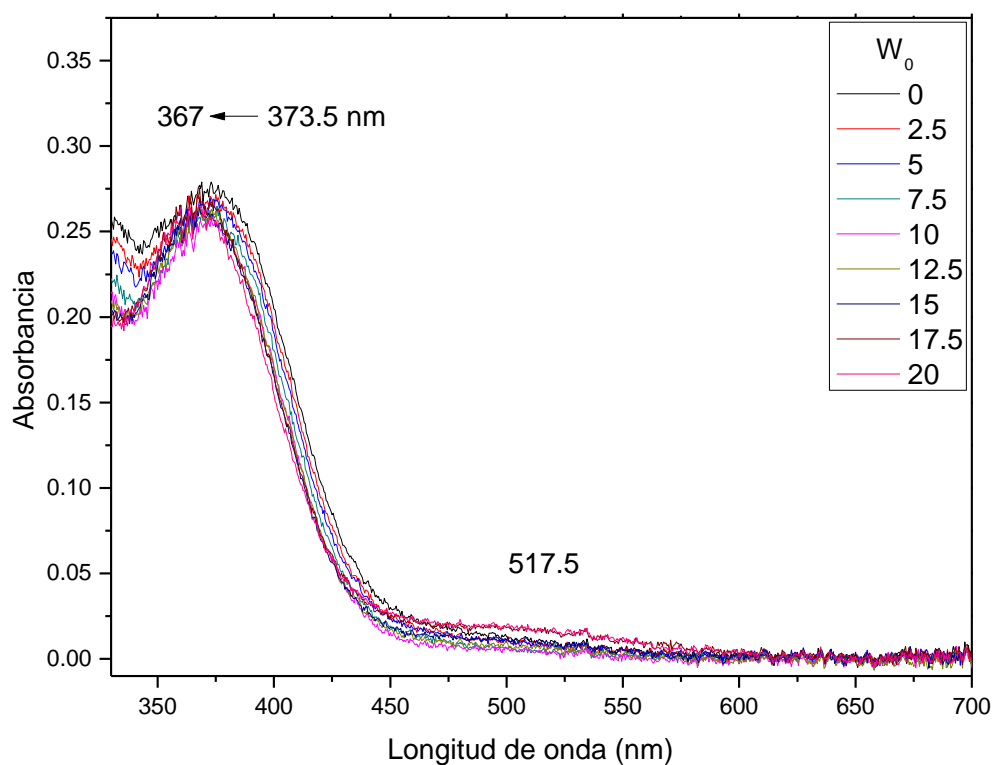


Figura 124. Espectros UV-vis de QB al variar la cantidad de agua en el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $W_{al}=70$, $[G12-2-12]=0,01$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.

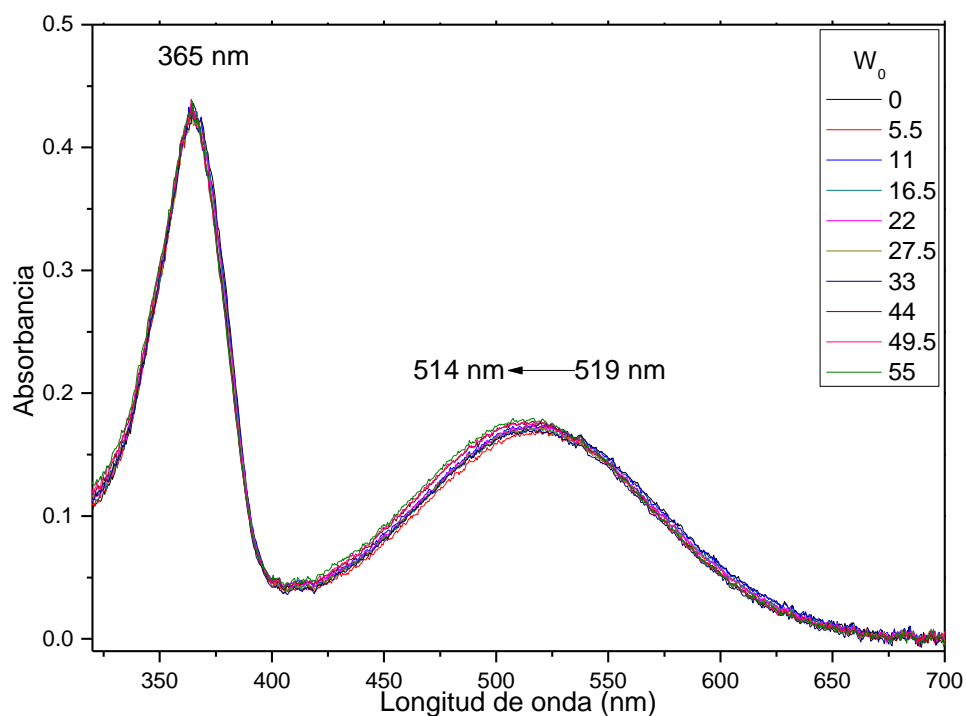


Figura 125. Espectros UV-vis de QB al variar la cantidad de agua en el sistema agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. $W_{al}=700$, $[G12-2-12]=1 \times 10^{-3} M$ y $[QB]=1,5 \times 10^{-4} M$.

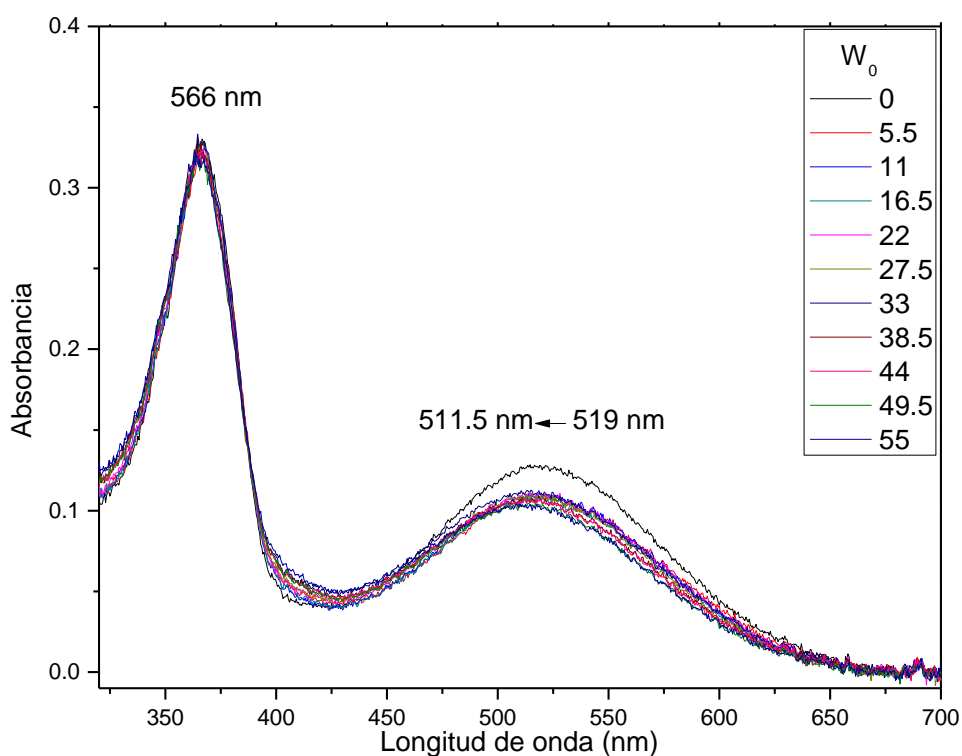


Figura 126: Espectros UV-vis de QB al variar la cantidad de agua en el sistema agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $W_{al}=700$, $[G12-2-12]=1 \times 10^{-3} M$ y $[QB]=1,5 \times 10^{-4} M$.

En la Figura 127 se graficó el λ_{\max} la banda B_1 para los sistemas con n-pentanol y n-octanol y se observa en ambos casos que la misma es ligeramente sensible a los cambios de W_0 siendo el n-octanol el que presenta la mayor variación con el W_0 , mostrando un corrimiento hipsocrómico con el aumento de la cantidad de agua en el interior micelar, es decir un aumento en la polaridad de la interface. La banda B_2 resulta insensible a la variación con el W_0 .

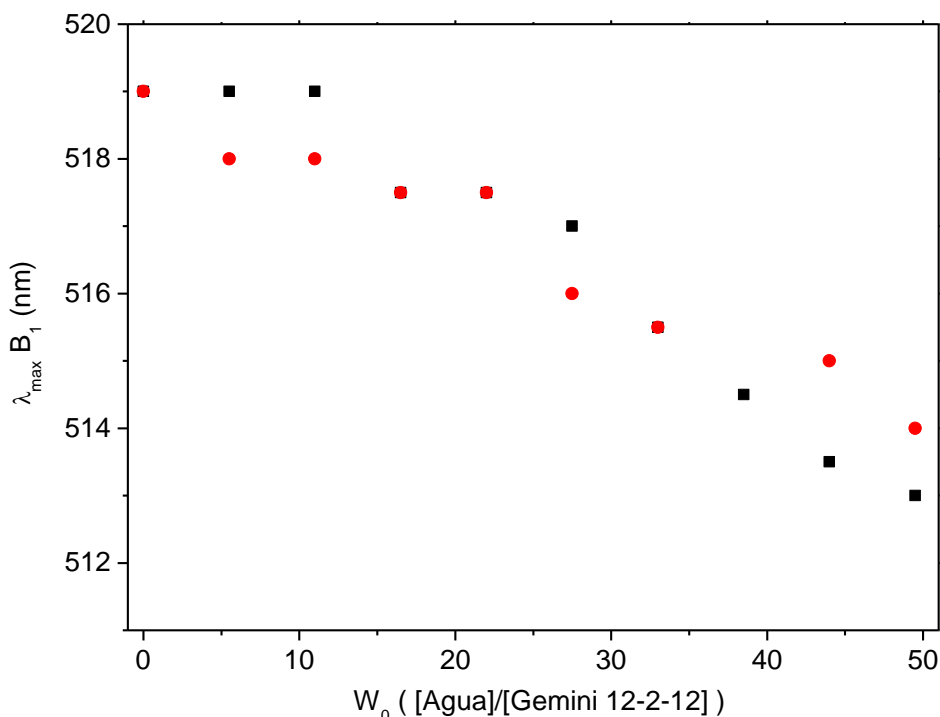


Figura 127. Longitud de onda del máximo de absorción de la banda B_1 Vs. W_0 en el sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno. $W_{al}=700$, $[G12-2-12]=1 \times 10^{-3} M$. (■) n-octanol, (●) n-pentanol.

La presencia de la banda B_1 en el espectro posibilita graficar la relación de intensidades y así obtener información de la capacidad donora de puente de hidrógeno en la interfaz micelar. Se observa en la Figura 128 que la relación de absorbancias es insensible a la variación del W_0 posiblemente debido a que se halla principalmente rodeada de moléculas de n-alcohol interfacial y la pequeña cantidad de agua añadida no es capaz de romper esta interacción. Sin embargo muestra valores completamente distintos para cada cosurfactante: la relación de intensidades es de ~ 2.5 para el pentanol y de ~ 2.9 para el octanol. Esto indica que la molécula prueba esta sensando dos ambientes distintos para cada cosurfactante: un ambiente capaz de donar puente de hidrógeno mayor para el n-pentanol que para el n-octanol.

Conociendo ahora con mayor profundidad la formación de micelas inversas de Gemini se prosiguió con estudios focalizados en obtener información sobre los cambios que ocasiona la variación del contenido acuoso en las micelas inversas de DTAB estudiando la polaridad y la capacidad donora de puente de hidrógeno en la interfaz micelar para los sistemas de surfactante DTAB con n-pentanol y n-octanol por encima de la CMC.

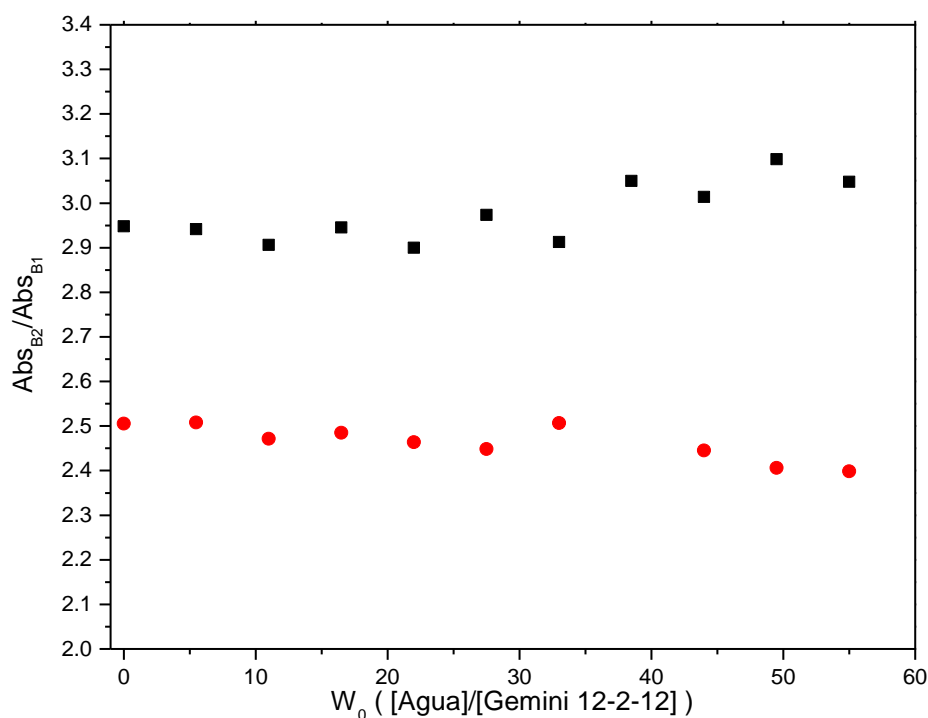


Figura 128. Relación de absorbancias al variar el W_0 en el sistema agua/G12-2-12/n-alcohol/benceno. $W_{al}=700$, $[G12-2-12]=1 \times 10^{-3} M$. (■) n-octanol, (●) n-pentanol.

III.8.7. Variación de W_0 a $[DTAB] = 0,1 M$

Las Figuras 129 y 130 muestran los espectros de absorción de QB, en los sistemas de DTAB/benceno con n-pentanol y n-octanol como cosurfactante respectivamente, cuando se varía el W_0 . Se observa como las bandas de absorción B_1 y B_2 experimentan ambas un corrimiento hipsocrómico al aumentar la concentración de agua tanto para el n-pentanol como para el n-octanol, lo que refleja un aumento en la polaridad del microentorno donde se localiza QB.

Cuando se grafica la longitud de onda del máximo de absorción de las bandas B_1 respecto del W_0 (Figura 131) se observa que el comportamiento es indiferente al tipo de cosurfactante, mostrando una tendencia idéntica tanto para el n-pentanol como para el n-octanol. Ambos sistemas sufren corrimientos hipsocrómicos en la banda B_1 , lo que

indica un aumento en la polaridad de la interfaz con el aumento en el contenido acuoso en la micela. Este comportamiento es indicativo de que el agua encapsulada está ingresando en la micela e interacciona con la interfaz catiónica. Si recordamos que la longitud de onda de la banda B_1 de la molécula prueba QB en agua pura se ubica en 441 nm es posible pensar que a altos valores de W_0 la misma está sensando un ambiente acuoso con una polaridad menor debido a la presencia del cosurfactante, ya que los valores de longitud de onda alcanzados utilizando ambos cosurfactantes es de ~ 465 nm indicando la formación de un corazón polar acuoso en interior de las micelas inversas. Los cambios continuos de la polaridad en la interfaz micelar al aumentar el contenido acuoso se correlacionan con el crecimiento micelar detectados con la técnica de DLS y están de acuerdo con lo hallado por Perez-Casas y colaboradores⁹⁶ en micelas inversas de agua/AOT/n-alcohol/decano, quienes afirmaron que el comportamiento del tamaño micelar con la concentración de alcohol o el número de carbono es cualitativamente la misma para surfactantes tradicionales.

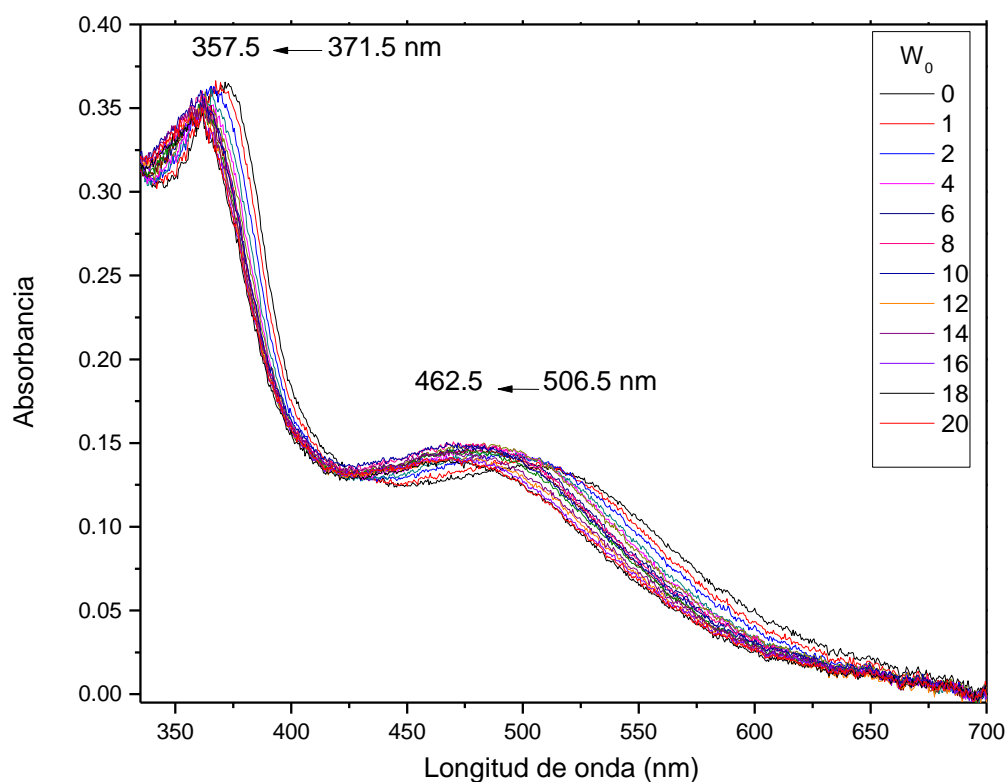


Figura 129. Espectros UV-Vis de QB en el sistema agua/DTAB/n-octanol/benceno $W_{al}=7$, $[DTAB]=0,1$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.

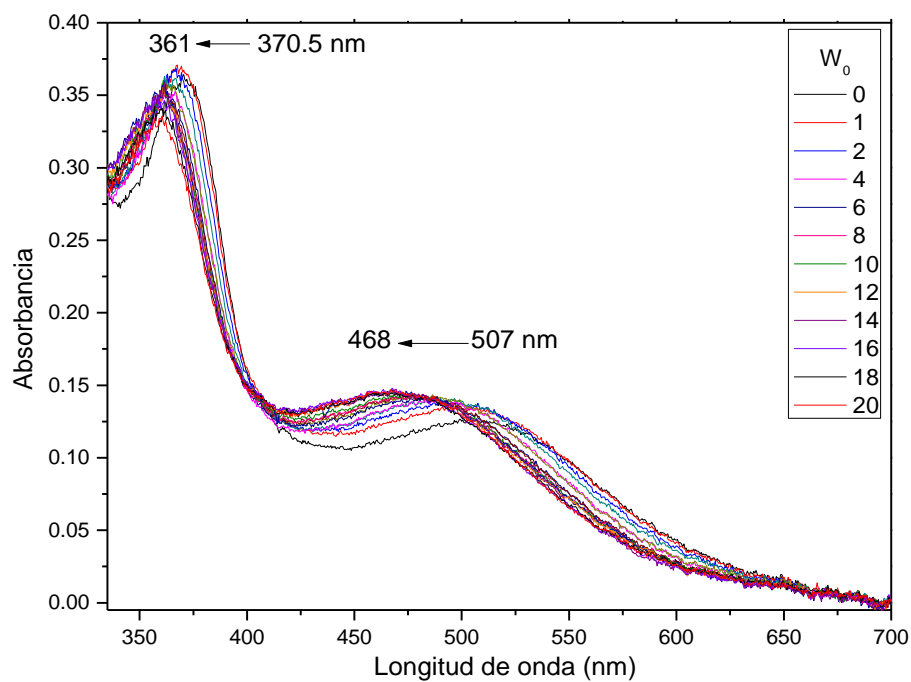


Figura 130. Espectros UV-Vis de QB en el sistema agua/DTAB/n-pentanol/benceno $W_{al}=7$, $[DTAB]=0,1$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.

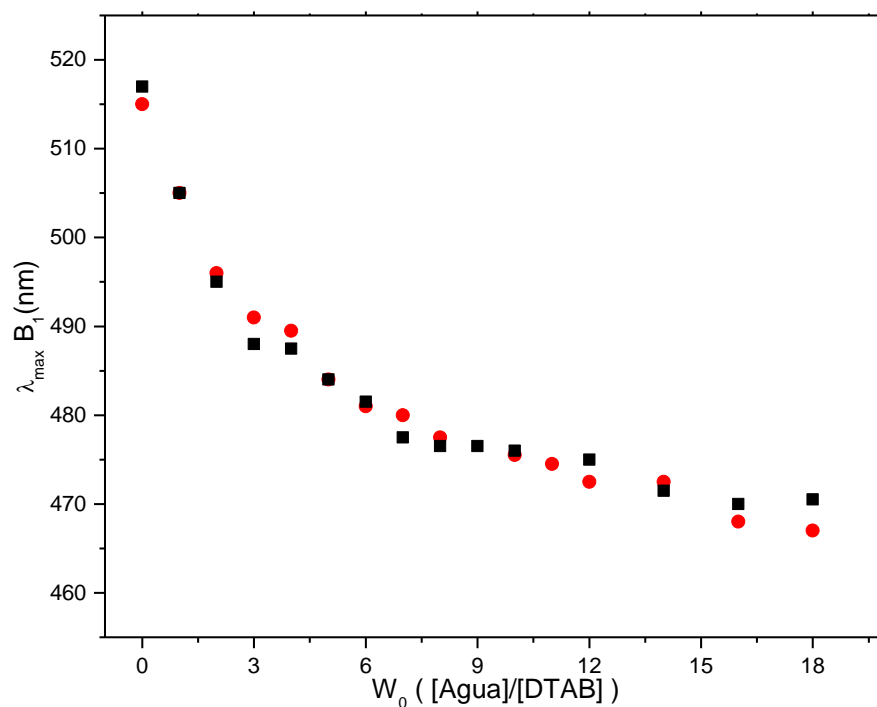


Figura 131. Longitud de onda del máximo de absorción de la banda B_1 Vs. W_0 en el sistema agua/DTAB/n-alcohol/benceno. $W_{al}=7$, $[DTAB]=0,1$ M. (■) n-octanol, (●) n-pentanol.

Por otra parte, la Figura 132, muestra la variación de Abs_{B_2}/Abs_{B_1} al aumentar W_0 para los sistemas con n-pentanol y n-octanol, la cual disminuye al aumentar la capacidad dadora de puente de hidrógeno del medio.

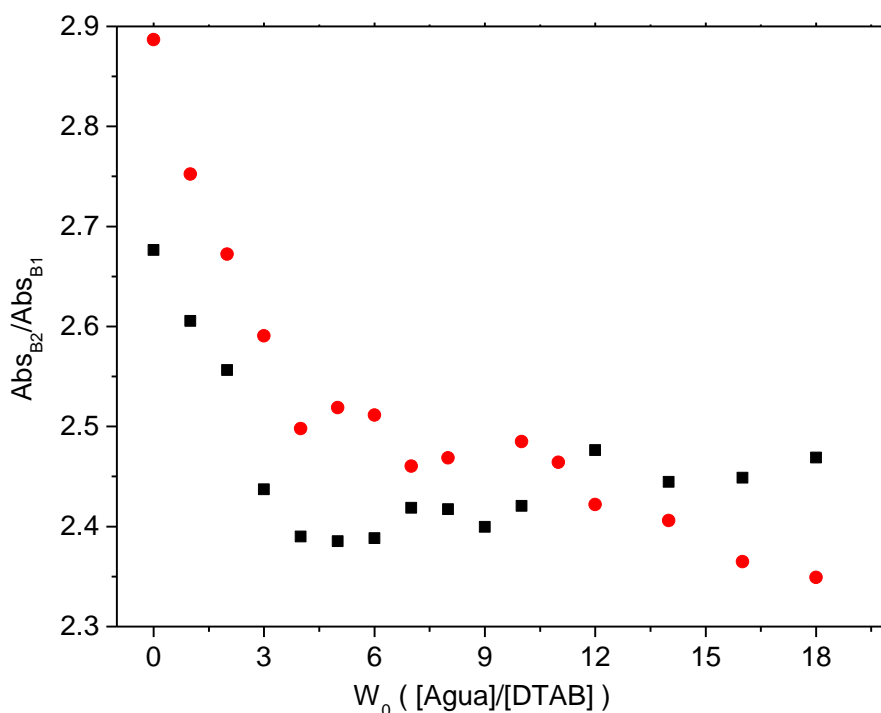


Figura 132. Abs_{B_2}/Abs_{B_1} Vs. W_0 para el sistema agua/DTAB/n-alcohol/benceno. $W_{al}=7$, $[DTAB]=0,1$ M. (■)n-octanol, (●)n-pentanol.

Este efecto es especialmente importante entre el $W_0 = 0$ y el $W_0 = 5$ para ambos cosurfactantes indicando que hasta $W_0 = 5$ la interfaz se está hidratando fuertemente con el agregado de agua y luego el agua forma un corazón acuoso de agua más libre en el interior de la micela.

III.8.8. Variación de W_0 a $[DTAB] = 0,01$ M

Para acompañar los resultados obtenidos en micelar inversas del surfactante Gemini a concentraciones de 0,01 M y entender por qué el DTAB es capaz de formar micelas inversas en ausencia de agua a esa concentración de surfactante se realizaron estudios para el surfactante DTAB. Las Figuras 133 y 134 muestran los espectros de absorción de QB en los sistemas agua/DTAB/n-alcohol/benceno con n-pentanol y n-octanol como cosurfactante respectivamente cuando se realizó la variación del W_0 .

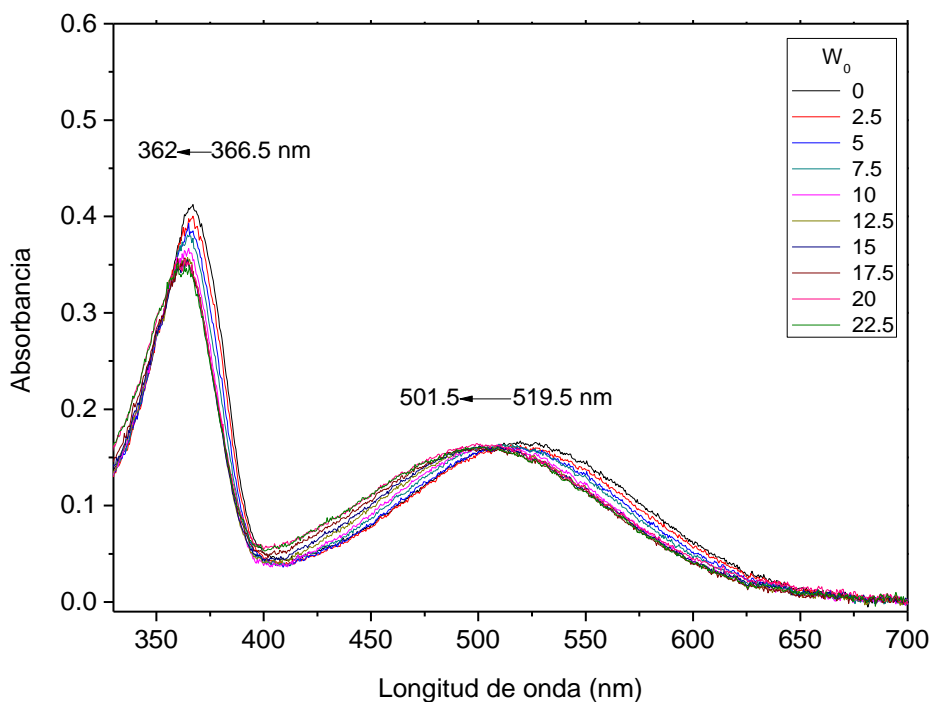


Figura 133. Espectros UV-Vis de QB en el sistema agua/DTAB/n-octanol/benceno $W_{al}=70$, $[DTAB]=0,01$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.

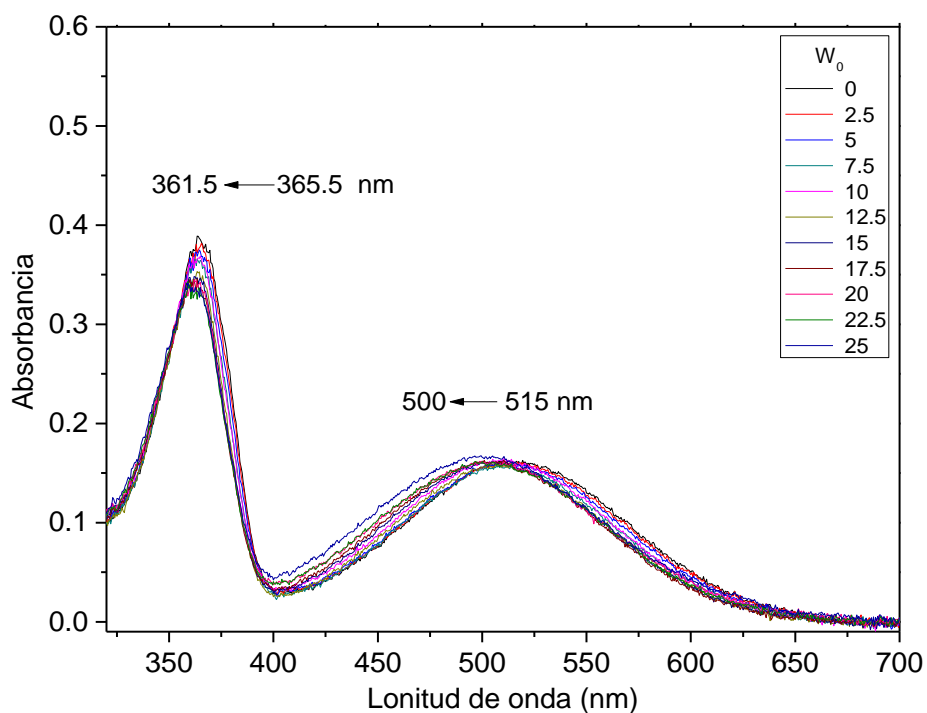


Figura 134. Espectros UV-Vis de QB en el sistema agua/DTAB/n-pentanol/benceno $W_{al}=70$, $[DTAB]=0,01$ M y $[QB]=1,5 \times 10^{-4}$ M.

Es posible observar en estas Figuras como las bandas de absorción B_1 y B_2 experimentan un corrimiento hipsocrómico al aumentar W_0 tanto para el n-pentanol como

para el n-octanol, lo que refleja un aumento en la polaridad del microentorno donde se localiza QB.

Cuando se grafica la longitud de onda del máximo de absorción de las bandas B_1 (Figura 135) respecto de la cantidad de agua en el sistema se observa un corrimiento hipsocrómico en ambos sistemas lo cual es indicativo de un aumento en la polaridad de la interfaz micelar. Los corrimientos son insensibles al tipo de cosurfactante y ocurren con una pendiente mucho menos pronunciada respecto a la $[DTAB]=0,1\text{ M}$ (Figura 131). Un $W_{al}=70$ indica mayor proporción de cosurfactante en el sistema por lo que el agua encapsulada en el interior micelar no participa tan fuertemente en la hidratación interfacial.

La Figura 136, muestra que la variación de Abs_{B_2}/Abs_{B_1} con el W_0 para los sistemas de DTAB 0,01 M con n-pentanol y n-octanol como cosurfactante con un $W_{al}=70$. Se observa en este gráfico que el agregado de agua al sistema disminuye la relación de absorbancias indicando un aumento continuo en la capacidad dadora de puente de hidrógeno en la interfaz micelar. No se observa un quiebre en la curva revelando que las cabezas polares se hallan hidratadas completamente por el n-alcohol sin la necesidad de que el agua migre a la interfaz para su hidratación.

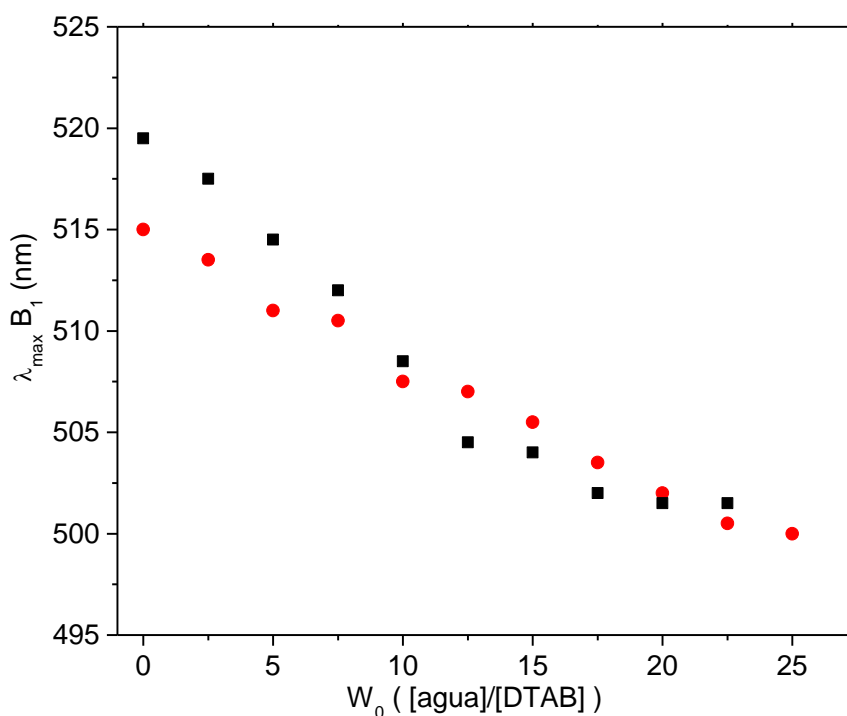


Figura 135: Longitud de onda del máximo de absorción de la banda B_1 vs. W_0 sistema agua/DTAB/n-alcohol/benceno $W_{al}=70$, $[DTAB]=0,01\text{ M}$ (■) n-octanol, (●) n-pentanol.

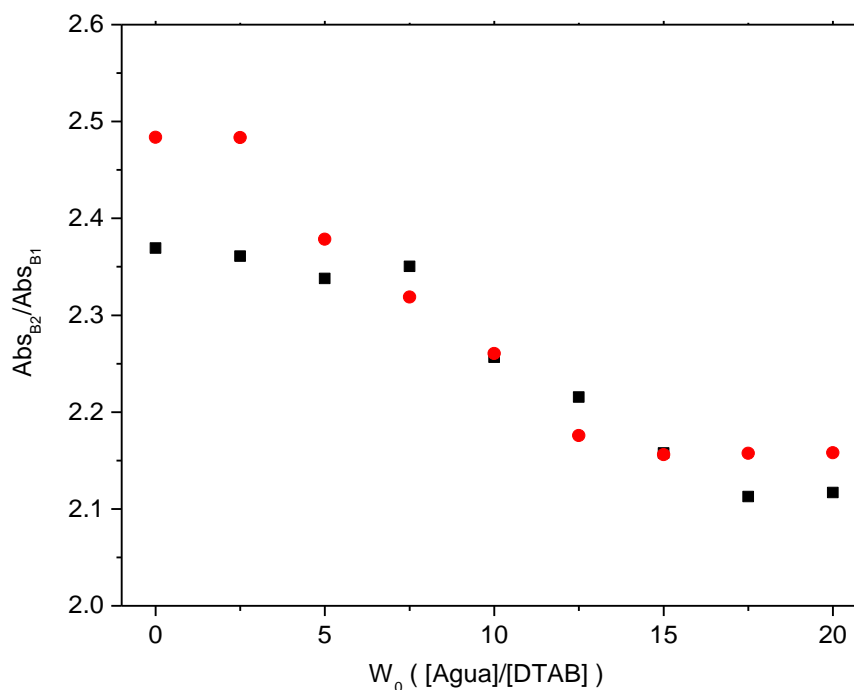


Figura 136: Abs_{B_2}/Abs_{B_1} vs. W_0 para el sistema agua/DTAB/n-alcohol/benceno. $W_{al}=70$, $[DTAB]=0,01$ M. (■)n-octanol, (●)n-pentanol.

A partir de estos resultados se puede concluir que los n-alcoholes ubicados en la interfaz micelar de DTAB son indistinguibles en su localización y comportamiento a la hora de solvatar las cabezas polares del surfactante. En los sistemas con W_{al} bajo la solvatación interfacial por parte de los alcoholes es insuficiente y las micelas completan esta solvatación hasta $W_0 = 5$, mientras que para W_{al} altos las cabezas polares de los surfactantes son hidratadas casi en su totalidad por el cosurfactante.

De esta manera se logró completar el análisis del sistema micelar del surfactante G12-2-12 en benceno en presencia de dos n-alcoholes explicando en detalle el rol de cada componente en la formación y estabilidad de las micelas inversas. El n-pentanol y n-octanol se encuentran en diferentes regiones en la interfaz de la micela inversa: n-octanol (cadena hidrocarbonada larga) se localiza en la interfaz cerca de las colas hidrocarbonadas de surfactante aumentando la interacción de la cabeza polar del surfactante con el agua dentro de la micela como muestra la Figura 137 A). Esto conduce a una disminución lineal en la fracción molar de n-octanol en la interfaz con el aumento del W_0 , aumentando el tamaño micelar con el contenido acuoso. Por otro lado, la cadena hidrocarbonada del n-pentanol permite que el alcohol se sitúe en la interfaz cerca del núcleo polar (Figura 137 B) limitando la interacción del agua con la interfaz micelar interna lo que conduce a que el tamaño micelar se mantenga constante con el W_0 a $W_0 > 10$.

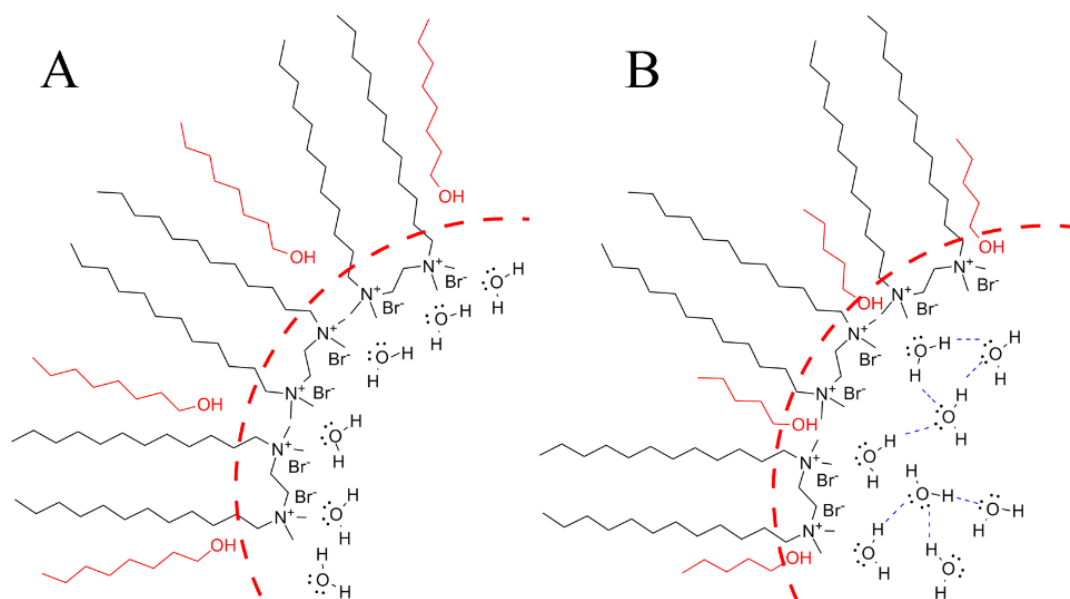


Figura 137. Representación esquemática de la interfaz de las micelas inversas de G12-2-12 en presencia de n-octanol (A) y n-pentanol (B) como cosurfactante.

III.9. Estudio de G6(2)-2-6(2) ramificado

Con el objetivo principal de formar micelas inversas de surfactante Gemini ahora sin cosurfactante se sintetizó un nuevo surfactante Gemini con características estructurales similares a la del surfactante AOT (Figura 138 derecha), cuya estructura permite que este último forme micelas inversas en una gran variedad de solventes apolares tanto alifáticos como aromáticos. La estructura del surfactante sintetizado se muestra en la Figura 138 (izquierda).

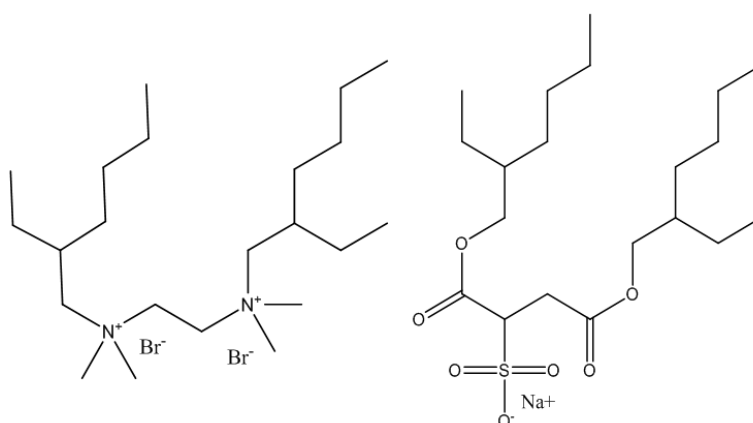


Figura 138. Izquierda: Bromuro de etilendiil- α,ω -bis(dimetil 2-etilhexil amonio) [G6(2)-2-(2)] Derecha: AOT.

Para determinar la posibilidad de formar micelas inversas con este surfactante se ensayó la solubilidad del surfactante Gemini 6(2)-2-6(2) ramificado en varios solventes, en

presencia y en ausencia de cosurfactante, en presencia y en ausencia de agua en las condiciones que se colectan en la Tabla 13 buscando encontrar una región donde la solución presente una apariencia ópticamente transparente.

Tabla 13. Condiciones ensayadas para el surfactante Gemini 6(2)-2-6(2) ramificado en diferentes solventes.

Concentración de			
G6(2)-2-6(2) ramificado (M)	Solvente	Cosurfactante	Resultado
0,005	Benceno	--	Insoluble
0,05	Benceno	--	Insoluble
0,01	Benceno	--	Insoluble
0,01	Benceno	Pentanol 2 M	Insoluble
0,01	Benceno	Octanol 2 M	Insoluble
0,01	Clorobenceno	--	Insoluble
0,01	Isooctano	--	Insoluble
0,01	Heptano	--	Insoluble
0,01	Laurato de metilo	--	Insoluble
0,01	Miristato de isopropilo	--	Insoluble
0,01	Tetracloruro de carbono	--	Insoluble
0,01	Cloroformo	--	Insoluble
0,2	agua	--	soluble

En los sistemas ensayados el surfactante G6(2)-2-6(2) no logró formar un sistema ópticamente claro y la adición de agua no logró su autoorganización. A su vez ningún solvente probado mostró capacidad de solubilizar el surfactante Gemini 6(2)-2-6(2) ramificado a una concentración de 0,01 M en presencia o ausencia de agua. Por otra parte se encontró que el surfactante 6(2)-2-6(2) ramificado se solubiliza en agua hasta alcanzar una concentración de 0,2 M sin presentar cambios en la viscosidad de la solución tal como los presenta otros miembros de la familia de surfactantes Gemini.

Resulta interesante como pese a poseer una estructura similar al AOT (un surfactante conocido por formar micelas inversas) esta molécula es incapaz de solubilizarse y autoorganizarse en los solventes estudiados.

Utilizando las tablas existentes,²⁹ el valor del balance hidrofílico lipofílico (LHB) calculado para el G6(2)-2-6(2) se halla en 18,7 para cada región anfifílica en la molécula haciéndola mucho más hidrofílica que el AOT (10,5-14,9). Este resultado nos permite reconocer la importancia de la geometría, interacción hidrofóbica y distribución de cargas en la molécula para la autoorganización en sistemas micelares.

III.10. Síntesis de nanopartículas metálicas en micelas inversas

Se estudió la síntesis de nanopartículas de oro en un medio confinado con el fin de explorar cómo los sistemas micelares de G12-2-12 y su composición interfacial intervienen en el intercambio de material dentro de los corazones polares durante la interacción micelar. Cabe aclarar que para la síntesis de nanopartículas en micelas inversas, el corazón polar contiene un agente precursor disuelto en agua a un dado W_0 . En este sentido surge el término W_s para el contenido polar que no corresponde al agua pura. Así, se realizaron estudios sobre síntesis de nanopartículas de oro utilizando soluciones micelares de G12-2-12 conteniendo ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) como precursor metálico e hidracina como agente reductor (N_2H_4 , abreviada Hz). Como se mencionó en la introducción, la metodología de síntesis de nanopartículas consiste en formar dos sistemas micelares, por ejemplo: $\text{HAuCl}_4/\text{G12-2-12}/n\text{-pentanol}/\text{benceno}$ llamado "Sa" y $\text{Hz}/\text{G12-2-12}/n\text{-pentanol}/\text{benceno}$ "Sb", se mezclan las micelas formadas Sa y Sb, y la solución resultante debería contener las nanopartículas metálicas. Para ello es necesario realizar, en primer lugar, un estudio de las propiedades de los precursores en medio micelar.

Para la correcta asignación de la banda de absorción del plasmón superficial de las nanopartículas se realizaron previamente espectros de UV-Vis de las micelas con cada uno de los precursores. El espectro del HAuCl_4 en agua ha sido reportado y se muestra en la Figura 139.

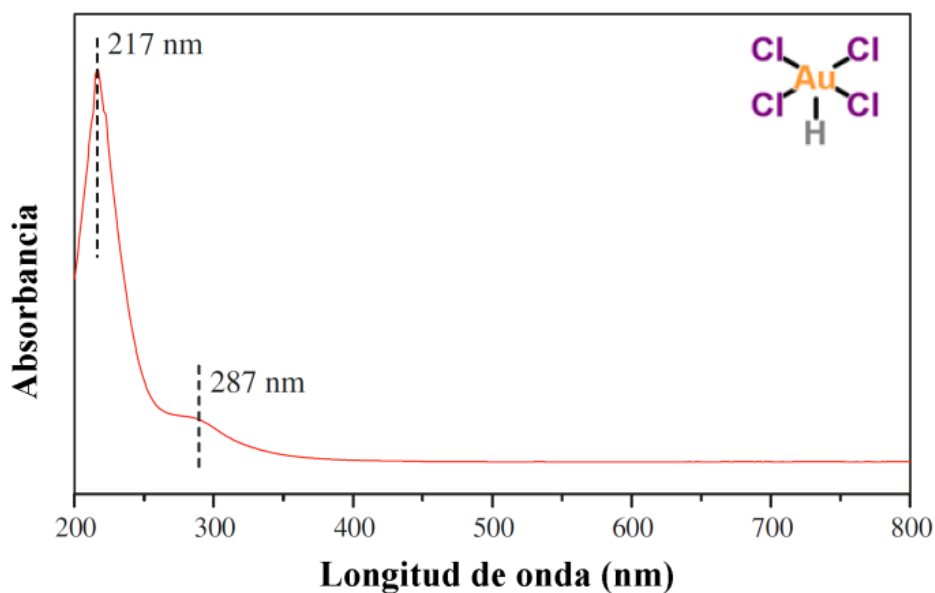


Figura 139. Espectro del HAuCl_4 en agua Adaptado de referencia²⁹⁵.

Los estudios se iniciaron realizando espectros de absorción de los precursores cuando se hallan solubilizados en el interior de micelas inversas de G12-2-12. La Figura 140 muestra el espectro para las micelas con HAuCl_4 y la Figura 141 el correspondiente a las micelas con Hz. Para las micelas con el metal se puede apreciar una banda de absorción a 398 nm y para ambos sistemas se observa el corte del solvente a 290 nm.

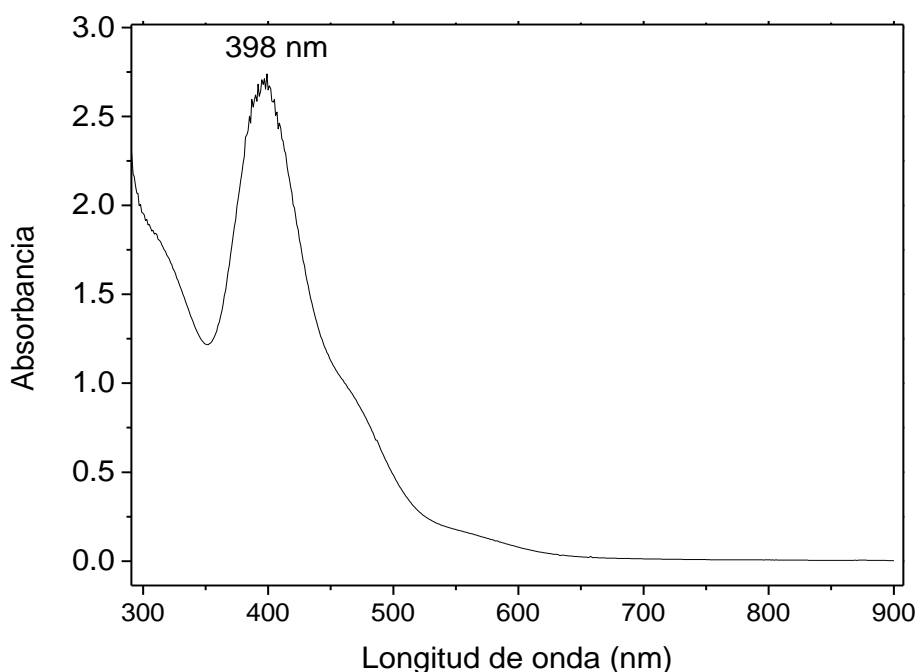


Figura 140. Espectro de absorción del precursor áurico en el sistema $\text{HAuCl}_4/\text{G12-2-12}/\text{n-pentanol}/\text{benceno}$ $W_s=10$ de solución $[\text{HAuCl}_4]=0,01 \text{ M}$; $[\text{G12-2-12}]=0,1 \text{ M}$; $[\text{n-pentanol}]=0,7 \text{ M}$.

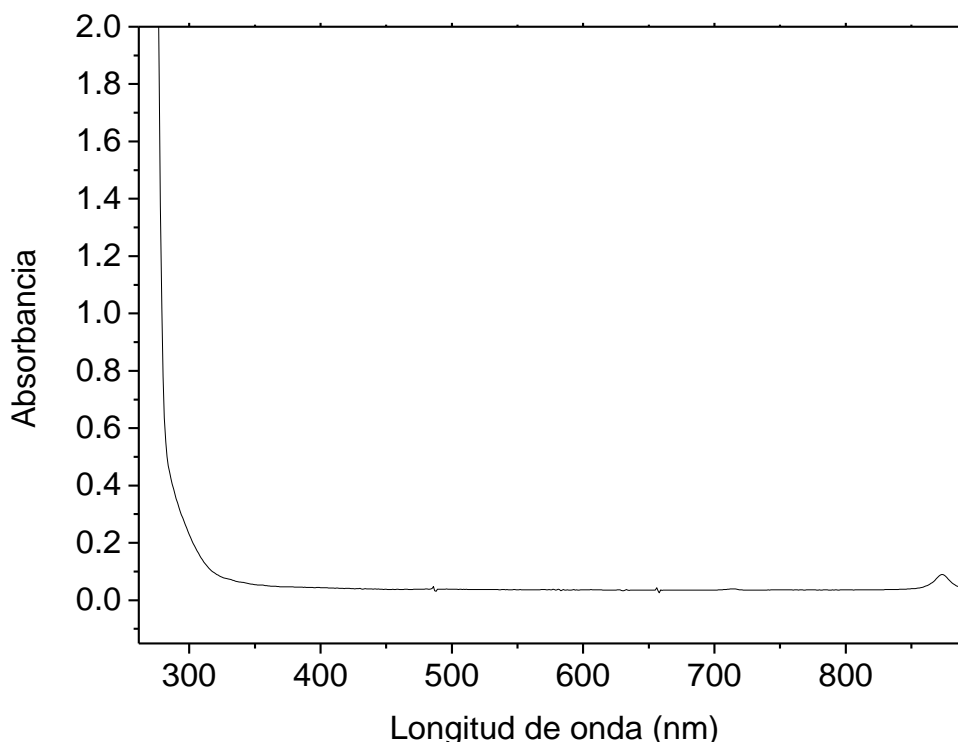
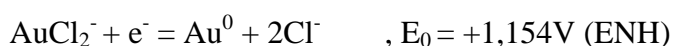
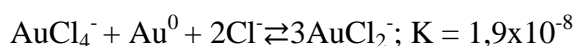


Figura 141. Espectro de absorción del reductor en el sistema Hz/G12-2-12/n-pentanol/benceno $W_s=10$ de solución $[Hz]=0,15M$, $[G12-2-12]=0,1 M$; $[n\text{-pentanol}]=0,7 M$.

Resulta interesante la banda de absorción que presenta el espectro de la solución del metal, ya que la misma no se observa para el oro en medio acuoso. Las principales reacciones de reducción del oro se describen a continuación:



Donde los potenciales se miden respecto del electrodo normal de hidrógeno (ENH). Se ha reportado que los sistemas micelares catiónicos directos (especialmente DTAB) pueden facilitar la reducción del Au(III) a Au(I), estabilizando la especie $AuCl_2^-$ e intercambiando los iones Cl^- por Br^- favoreciendo la posterior reducción del oro hacia Au^0 .²⁹⁶ La banda de absorción localizada cerca de los 400 nm (3,1 eV) ha sido reportada como la transiciones interbanda entre el orbital 5d y 6sp del Au^0 masivo.²⁹⁷⁻²⁹⁹ La reacción de coproporción ocurre a través del siguiente equilibrio:



La reacción es poco favorecida en medio acuoso, sin embargo en presencia de micelas directas de DTAB el ion AuCl_2^- es estabilizado a través de una unión electrostática, aumentando la constante de equilibrio por lo menos en 5×10^9 , disminuyendo así el potencial de reducción del Au(I) de 1,154V a 0,4V.

Considerando la acción de las micelas sobre las especies de oro resulta fundamental estudiar previamente el comportamiento del HAuCl_4 en el medio donde se forman las micelas. En la Figura 142 se muestran el espectro del HAuCl_4 en medio n-pentanol/benceno sin surfactante, donde se destaca una banda a 320 nm correspondiente a la banda de transferencia de carga ligando metal,³⁰⁰ indicando que el alcohol no reduce al metal en estas condiciones. Mientras en medio micelar está presente la banda de transición entre el orbital 5d y 6sp del Au^0 masivo ubicada a 400 nm. Este mismo comportamiento se observa para el n-octanol en la Figura 143.

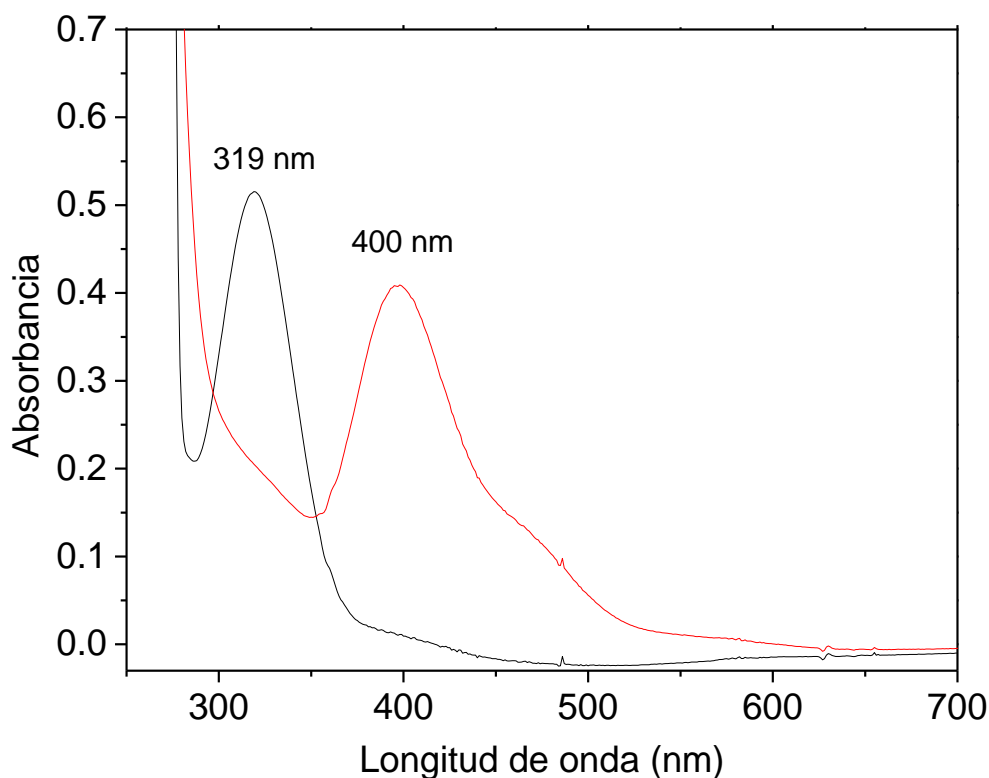


Figura 142. Espectros UV-Vis de (---) $\text{H[AuCl}_4\text{]}/\text{n-pentanol/benceno}$ y (---) $\text{H[AuCl}_4\text{]}/\text{G12-2-12}/\text{n-pentanol/benceno}$. $[\text{n-alcohol}]=0,7 \text{ M}$; $[\text{G12-2-12}]=0,1 \text{ M}$; $W_s=5$ de $[\text{H[AuCl}_4\text{]}]=1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

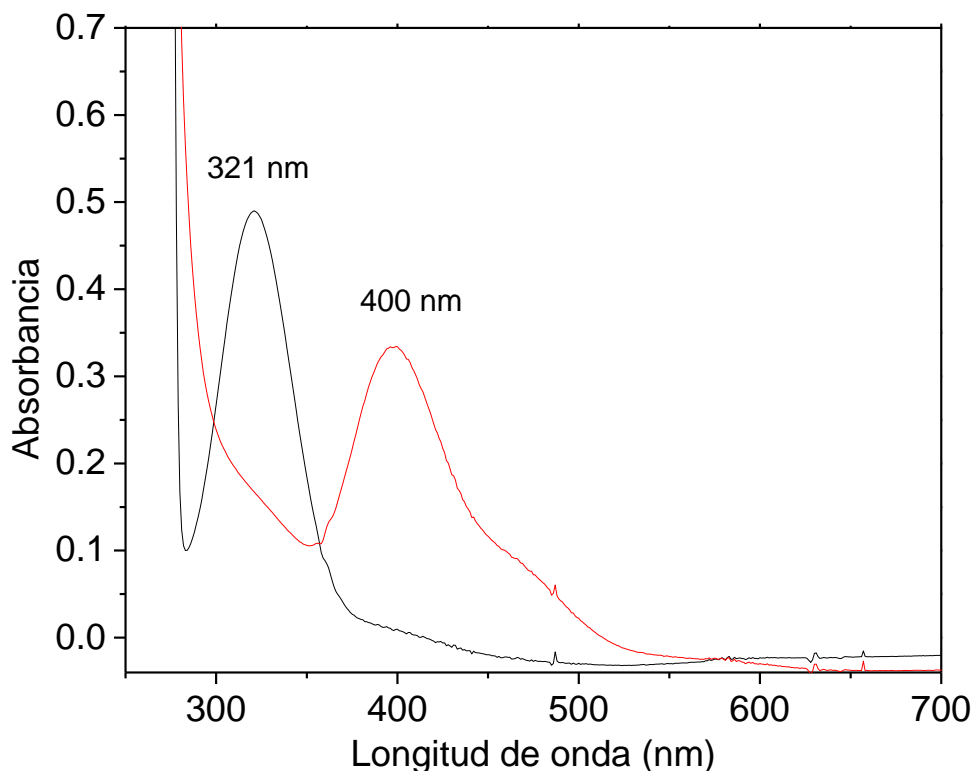


Figura 143. Espectros UV-Vis de (---) $\text{HAuCl}_4/\text{n-octanol/benceno}$ y (---) $\text{HAuCl}_4/\text{G12-2-12/n-octanol/benceno}$. $[\text{n-alcohol}]=0,7 \text{ M}$; $[\text{G12-2-12}]=0,1 \text{ M}$; $W_s=5$ de $[\text{HAuCl}_4]=1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Considerando los resultados obtenidos con la molécula prueba QB, la interfaz micelar de G12-2-12 es ávida de interactuar con especies aniónica, especialmente a través de una unión electrostática específica, lo que favorece la formación y estabilización de la especie Au(I) en el medio micelar, aun sin el agregado de la Hz como agente reductor. Presumiblemente en estas condiciones los alcoholes participan como reductores débiles en la interfaz. Para confirmar esta suposición, se realizaron estudios variando la concentración de surfactante Gemini, manteniendo constante la concentración del resto de los componentes del sistema (n-alcohol, benceno y concentración de HAuCl_4).

Se muestran en las Figuras 144 y 145 los espectros de absorción de la solución de HAuCl a medida que aumenta la concentración de surfactante en presencia de los dos n-alcoholes estudiados. El agregado de pequeñas cantidades de G12-2-12 produce un fuerte cambio espectral al variar la concentración de $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $0,1 \text{ M}$.

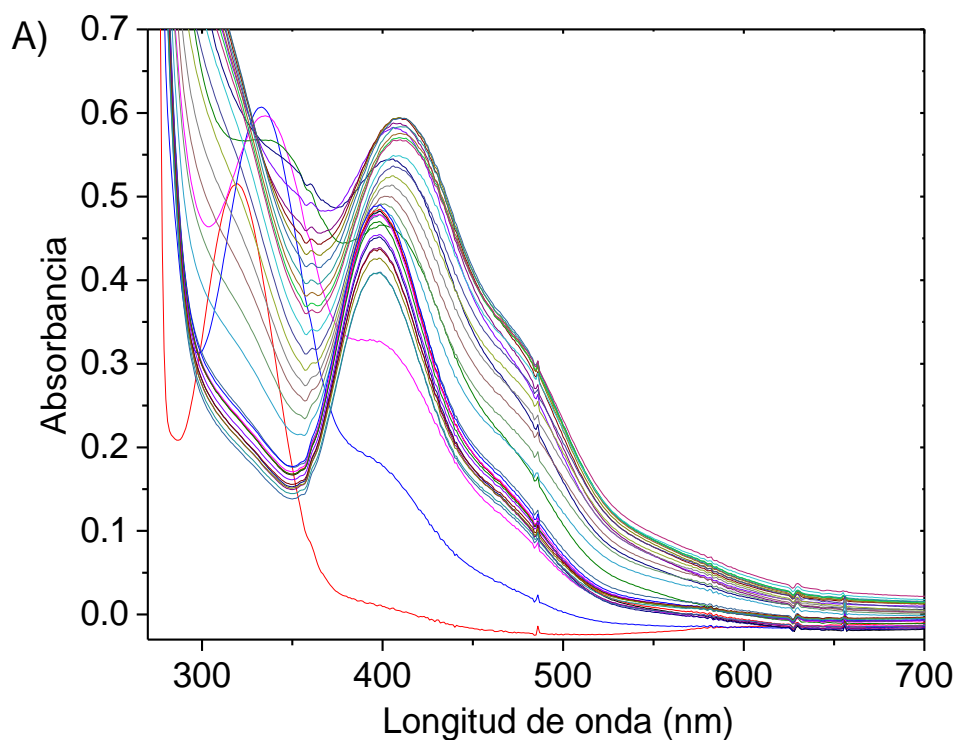


Figura 144. Espectros UV-Vis de HAuCl_4 al aumentar la $[\text{G-12-2-12}]$ en n-pentanol/benceno, $W_s=5$, $[\text{HAuCl}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}] = 0,7 \text{ M}$.

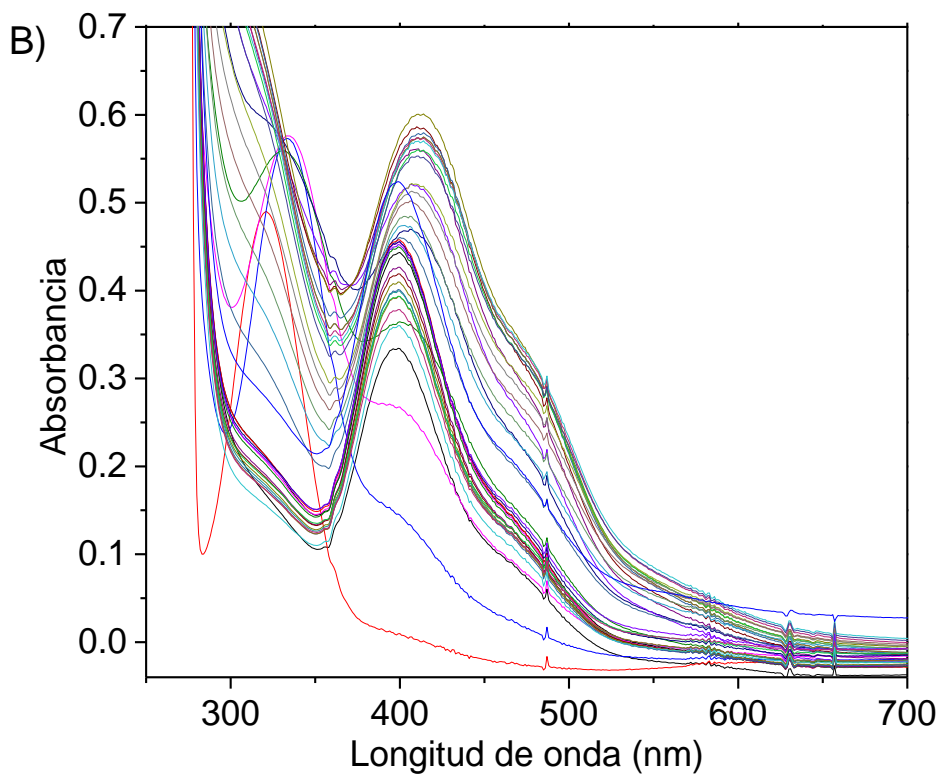


Figura 145. Espectros UV-Vis de HAuCl_4 al aumentar la $[\text{G-12-2-12}]$ en n-octanol/benceno, $W_s=5$, $[\text{HAuCl}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}] = 0,7 \text{ M}$.

Como puede observarse los sistemas presentan un comportamiento complejo por lo que se separaron en tres gráficos independientes. Para esto primero se se graficó la absorbancia a 400 nm en función del logaritmo de la concentración de surfactante como se muestra en la Figura 146 para ambos alcoholes.

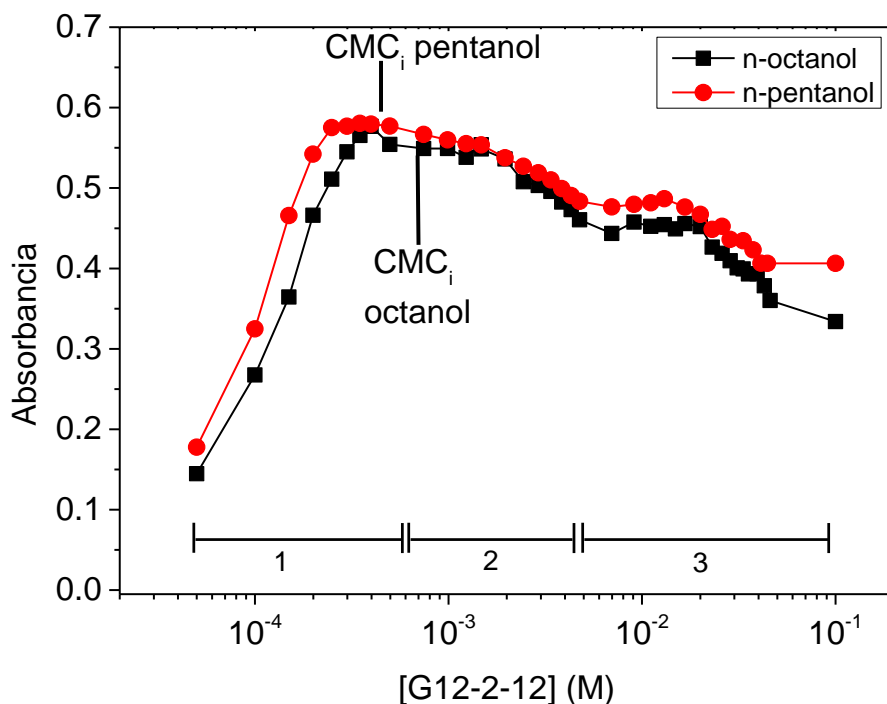


Figura 146. Absorbancia a 400 nm al aumentar la concentración de G12-2-12 en n-alcohol/benceno. $W_s=5$, $[HAuCl_4]=1 \times 10^{-4}$ M y $[n\text{-alcohol}]=0,7$ M.

Pueden apreciarse tres regiones en la Figura 146: en la región 1 la absorción a 410 nm aumenta fuertemente con la concentración de G12-2-12 hasta alcanzar un valor de 0,6 de absorbancia a medida que se aproxima a la CMC del sistema. Los espectros de esta región se muestran en la Figura 147 donde se aprecia que la banda a $\lambda = 300$ nm sufre un corrimiento hacia el rojo pasando de 312 a 335 nm mientras que crece rápidamente la banda ubicada a 410 nm. Esto estaría indicando que los monómeros del surfactante están interactuando con las moléculas de $HAuCl_4$ aún a concentraciones sumamente bajas, favoreciendo la aparición de Au(0) con su banda característica. Es interesante destacar que existe un aumento en la absorción en la región por debajo de 400 nm indicando un aumento en la dispersión de luz por parte de las partículas formadas.

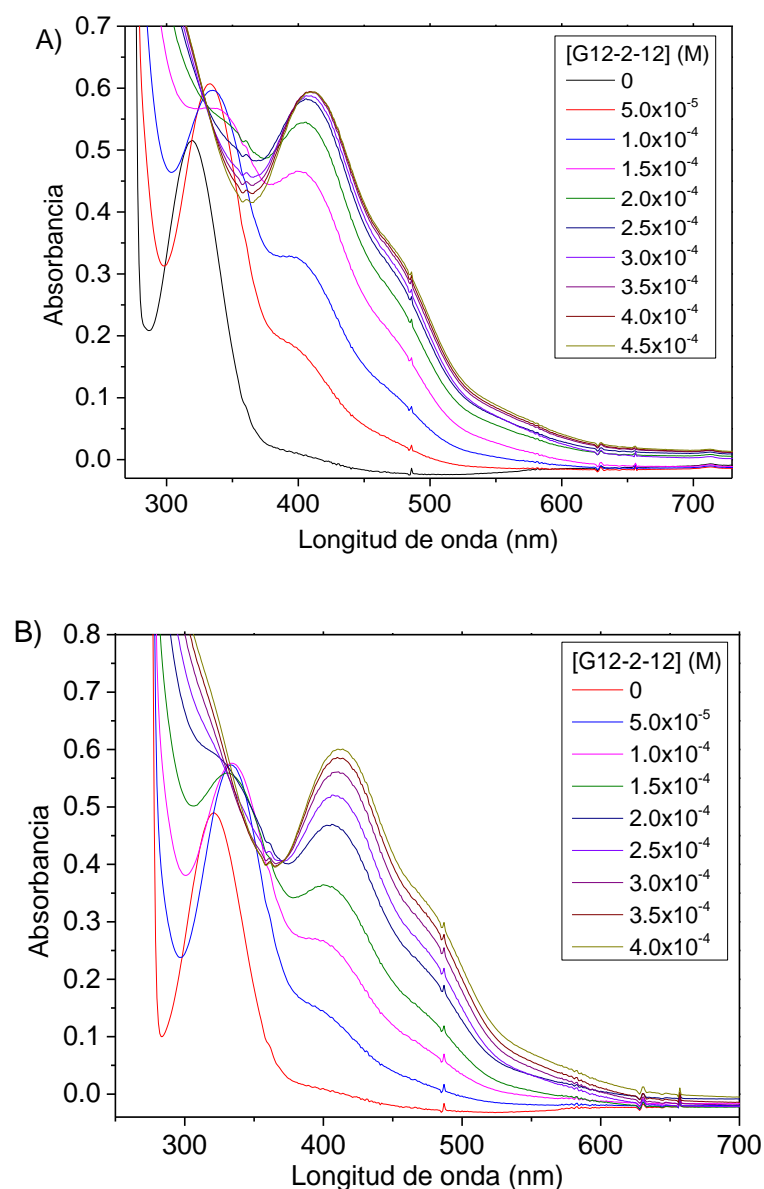


Figura 147. Espectros UV-Vis de HAuCl_4 al variar la concentración de surfactante en la región 1, A) n-pentanol y B) n-octanol. $W_s=5$, $[\text{HAuCl}_4]=1 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}]=0,7 \text{ M}$.

En la región 2 la absorción de la banda a 400 nm disminuye con la concentración de surfactante de una absorbancia de 0,6 a 0,5 indicando que la presencia de micelas afecta fuertemente la absorción y posición de esta banda. Los espectros de esta región se muestran en la Figura 148 donde la banda del $\text{Au}(0)$ sufre un corrimiento hipsocrómico, pasando de 410 a 400 nm para el n-pentanol y de 414 a 399 para el n-octanol, mientras la absorción por debajo de 400 nm cae fuertemente revelando una disminución en la dispersión de luz del sistema. La aparición de un medio micelar con un corazón polar acuoso permite albergar las nanopartículas en un medio más polar que n-alcohol/benceno lo que produciría el corrimiento de la banda hacia el azul con la formación de micelas.

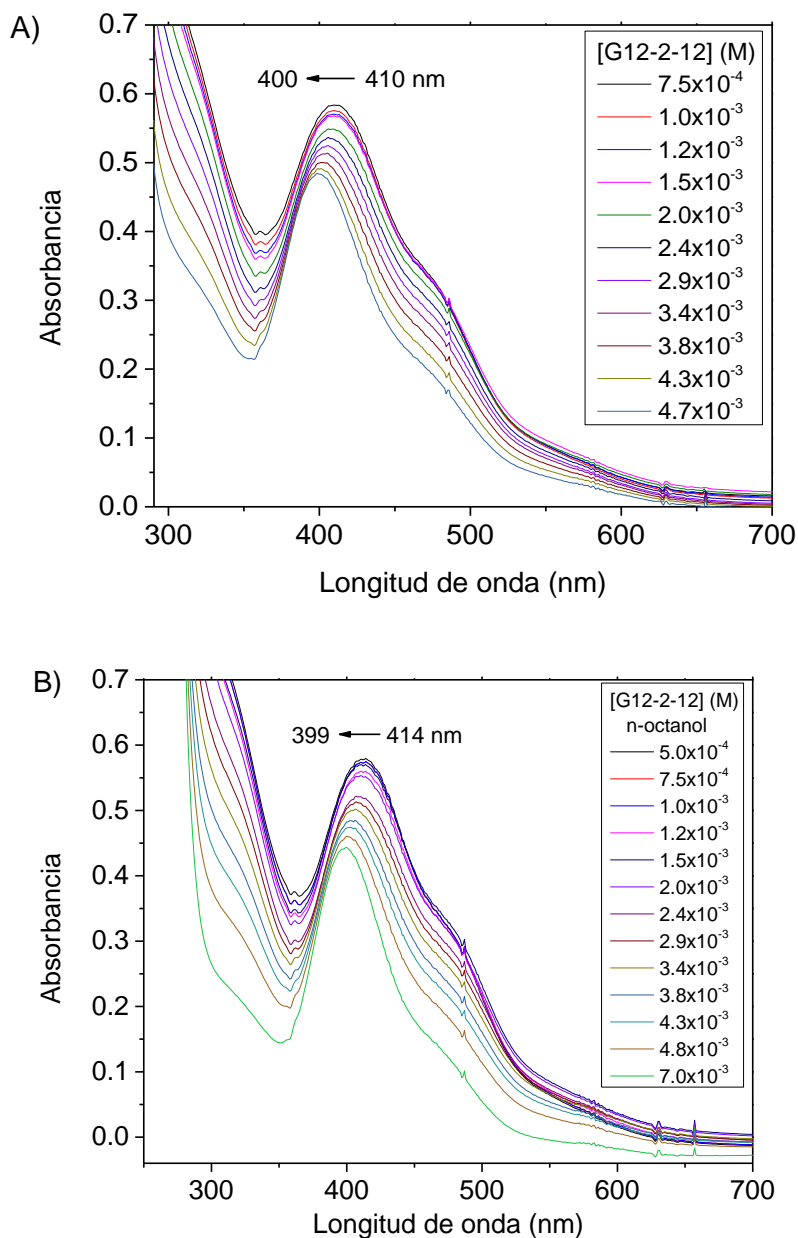


Figura 148. Espectros UV-Vis de HAuCl_4 al variar la concentración de surfactante en la región 2, A) n-pentanol y B) n-octanol. $W_s=5$, $[\text{HAuCl}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ y $[\text{n-alcohol}] = 0,7 \text{ M}$.

En la región 3 la absorción de la banda a 400 nm disminuye ligeramente con la concentración de surfactante. Los espectros de esta región se muestran en la Figura 149 donde la banda del $\text{Au}(0)$ no presenta cambios en su posición y la región por debajo de 400 nm no presenta cambios significativos indicando que el proceso de inclusión micelar de las nanopartículas ha terminado.

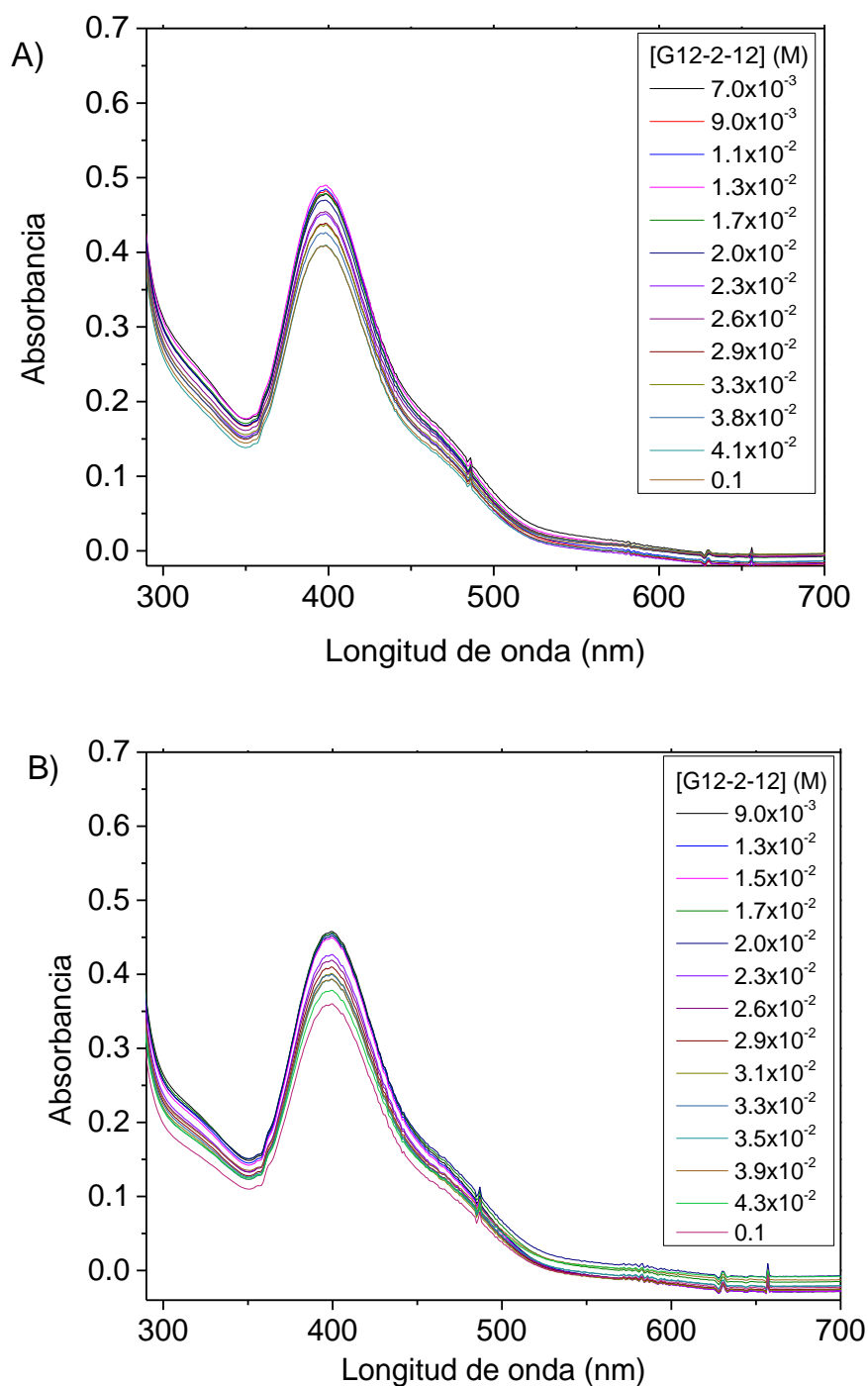


Figura 149. Espectros UV-Vis de HAuCl₄ al variar la concentración de surfactante en la región 3, A) n-pentanol y B) n-octanol. $W_s=5$, $[HAuCl_4] = 1 \times 10^{-4} M$ y $[n\text{-alcohol}] = 0,7 M$.

A partir de estos ensayos y considerando que el n-alcohol no redujo el oro en ausencia de surfactante, es posible afirmar que las moléculas de G12-2-12 promueven fuertemente la formación de Au(0) a partir de una interacción electrostática con las especies de AuCl_x⁻ y la posterior reducción con el alcohol presente en el medio. Por lo

tanto las micelas de G12-2-12 en presencia de HAuCl_4 estarían conteniendo en su interior una mezcla de especies de oro: $\text{Au}(0)$, AuCl_x^- y HAuCl_4 sin reducir.

Es interesante enfatizar que este comportamiento no se observa con otros surfactantes catiónicos conocidos. Ejemplo de esto se revela al utilizar BHDC como surfactante catiónico en presencia de n-alcoholes como se observa en la Figura 150 donde se presenta la solución micelar de G12-2-12 y de BHDC conteniendo idénticas cantidades de n-alcohol y HAuCl_4 .

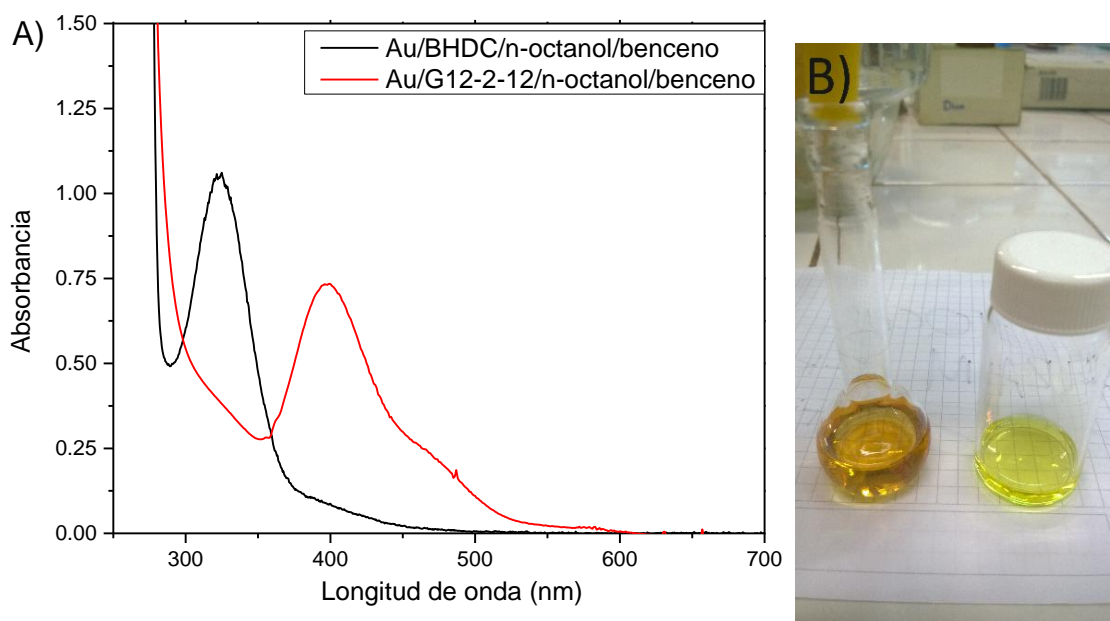


Figura 150. A) Espectros UV-Vis de micelas de BHDC y G12-2-12 en presencia de HAuCl_4 . [Surfactante]=0,1 M; [n-alcohol]=0,7 M; $W_s=5$ de $[\text{HAuCl}_4] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$. B) Aspecto visual de las soluciones precursoras de HAuCl_4 en medio micelar de G12-2-12 (izquierda) y BHDC (derecha) ambos en presencia de 0,7 M de n-octanol.

Debido al equilibrio existente entre el $\text{Au}(0)$ y HAuCl_4 fuertemente desplazado hacia la formación de especies AuCl_x^- cuando se hallan presentes surfactantes catiónicos²⁹⁶ el agregado de un agente reductor promueve la desagregación del $\text{Au}(0)$ masivo en favor de la formación de nanopartículas. Así se eligió utilizar hidracina como agente reductor de las especies presentes de AuCl_x^- y promover la formación de nanopartículas en el interior micelar

Para encontrar las condiciones óptimas para la síntesis y detección por UV-Vis de nanopartículas, se preparó un conjunto de soluciones micelares con los precursores a través del procedimiento detallado en Materiales y Métodos (Figura 48). En esta serie de experimentos se varió el W_s utilizando una solución stock de HAuCl_4 0,006 M para las

micelas precursoras del metal y Hz 0,1 M para las micelas precursoras del reductor. La cinética de reacción se siguió en una celda de cuarzo colocando 1 mL de cada solución precursora, tomando como blanco un sistema micelar con idénticas proporciones de agua/surfactante/n-alcohol/benceno preparado con agua en lugar de solución metal/reductor. El estudio cinético se inició luego del agregado del reductor sobre la solución del metal agitando suavemente suave para homogeneizar la solución.

En cada celda se evaluó la evolución del espectro de absorción en el tiempo. Las Figuras 151-158 muestran los espectros de absorción durante la reacción para el sistema $\text{HAuCl}_4/\text{G12-2-12}/\text{n-octanol}/\text{benceno}$ para cada Ws estudiado.

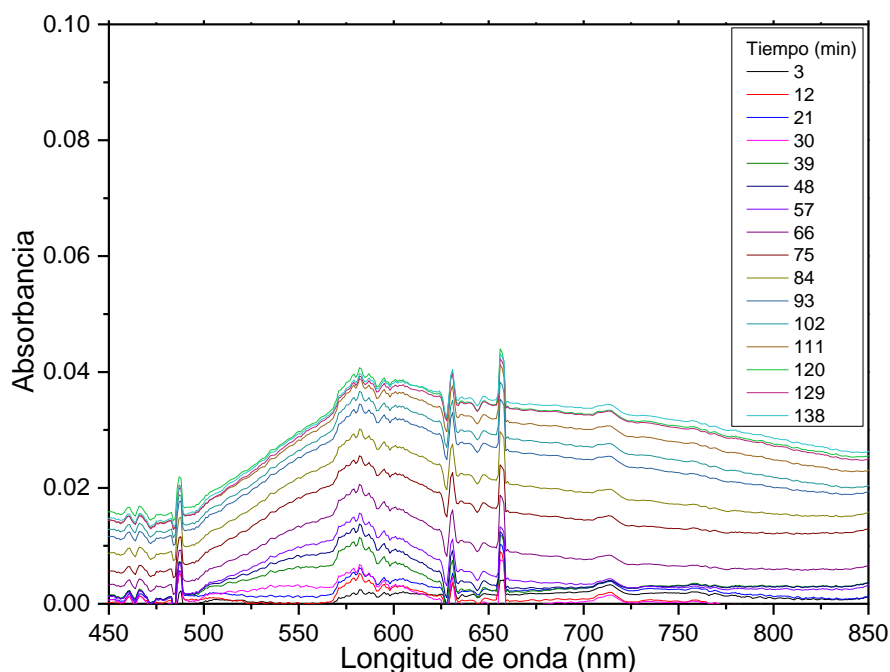


Figura 151. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $[\text{n-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[\text{G12-2-12}] = 0,1 \text{ M}$; $[\text{HAuCl}_4] = 0,006 \text{ M}$; $[\text{Hz}] = 0,1 \text{ M}$ a diferentes Ws = 6.

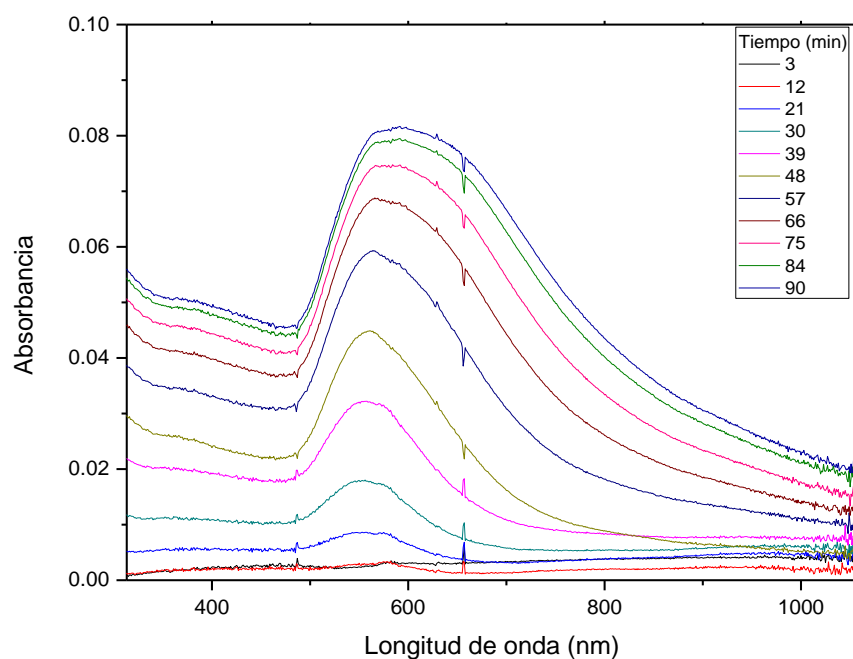


Figura 152. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $[n\text{-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[G12-2-12] = 0,1 \text{ M}$; $[HAuCl_4] = 0,006 \text{ M}$; $[Hz] = 0,1 \text{ M}$ a diferentes $Ws = 7$.

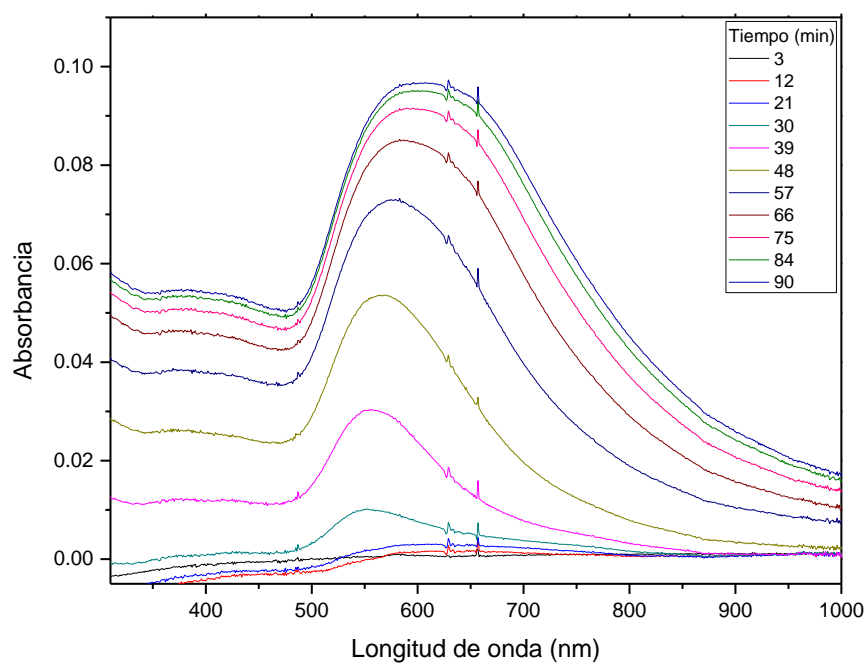


Figura 153. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $[n\text{-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[G12-2-12] = 0,1 \text{ M}$; $[HAuCl_4] = 0,006 \text{ M}$; $[Hz] = 0,1 \text{ M}$ a diferentes $Ws = 8$.

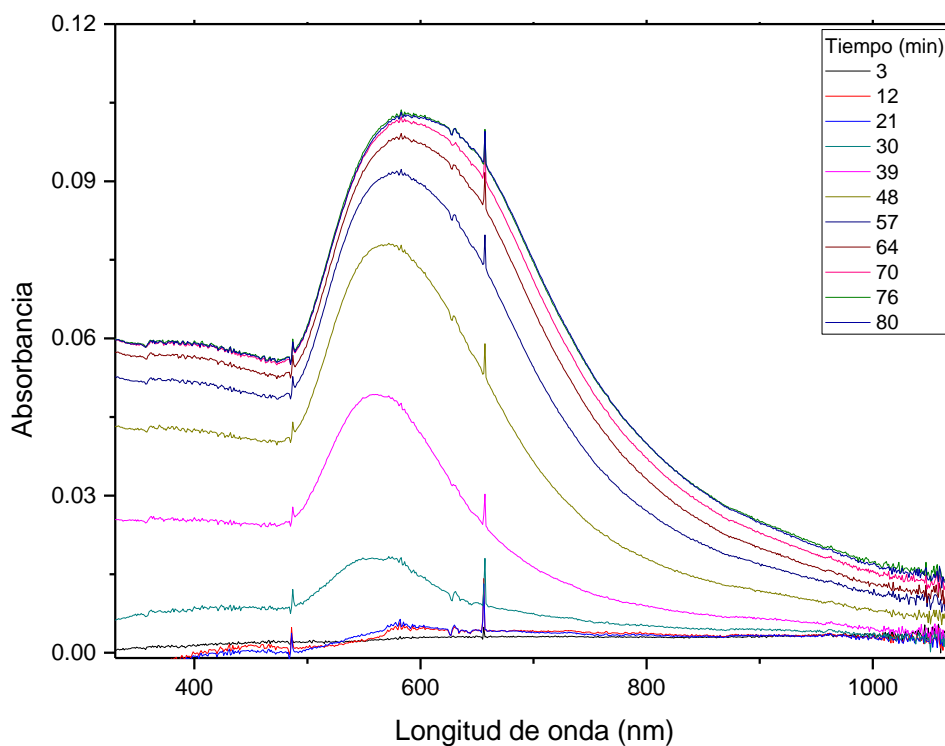


Figura 154. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $[n\text{-octanol}]=0,7\text{ M}$; $[G12-2-12]=0,1\text{ M}$; $[HAuCl_4]=0,006\text{M}$; $[Hz]=0,1\text{ M}$ a diferentes $W_s=9$

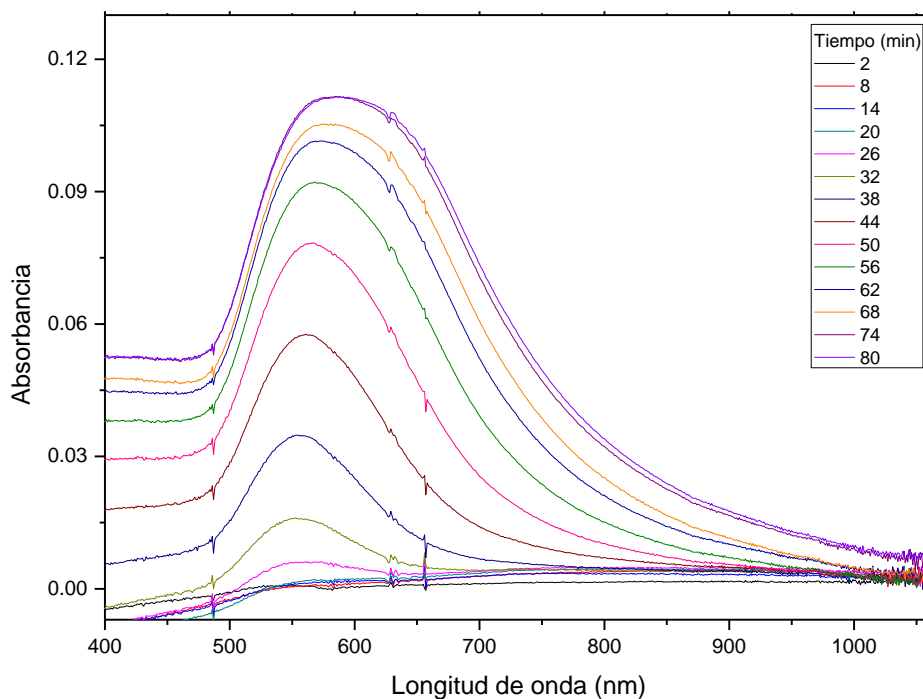


Figura 155. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $[n\text{-octanol}]=0,7\text{ M}$; $[G12-2-12]=0,1\text{ M}$; $[HAuCl_4]=0,006\text{M}$; $[Hz]=0,1\text{ M}$ a diferentes $W=10$.

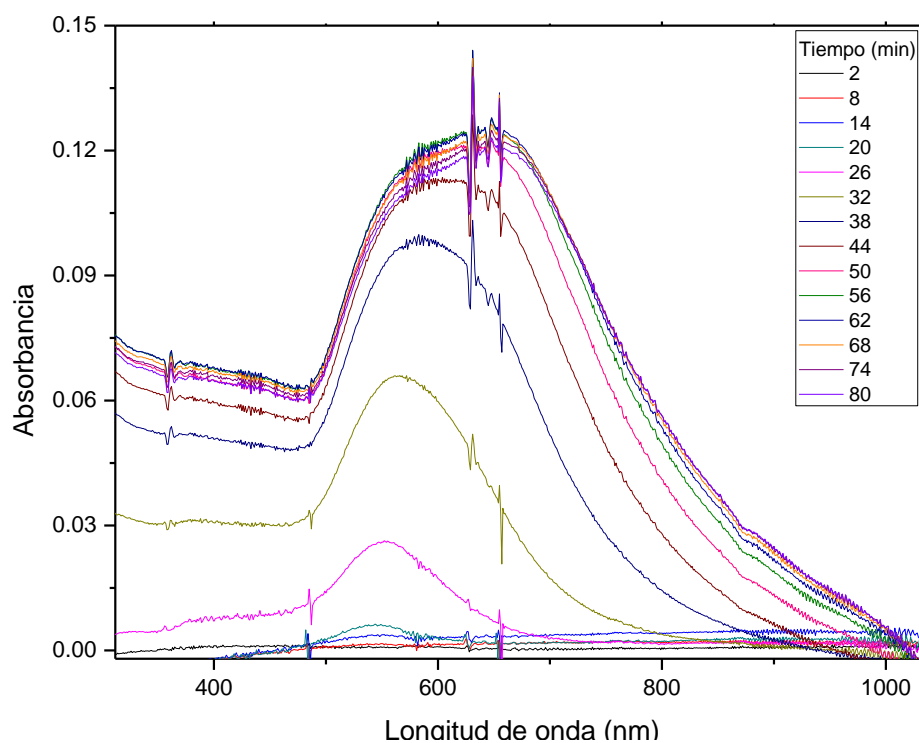


Figura 156. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $[n\text{-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[G12-2-12] = 0,1 \text{ M}$; $[HAuCl_4] = 0,006 \text{ M}$; $[Hz] = 0,1 \text{ M}$ a diferentes $W = 12$.

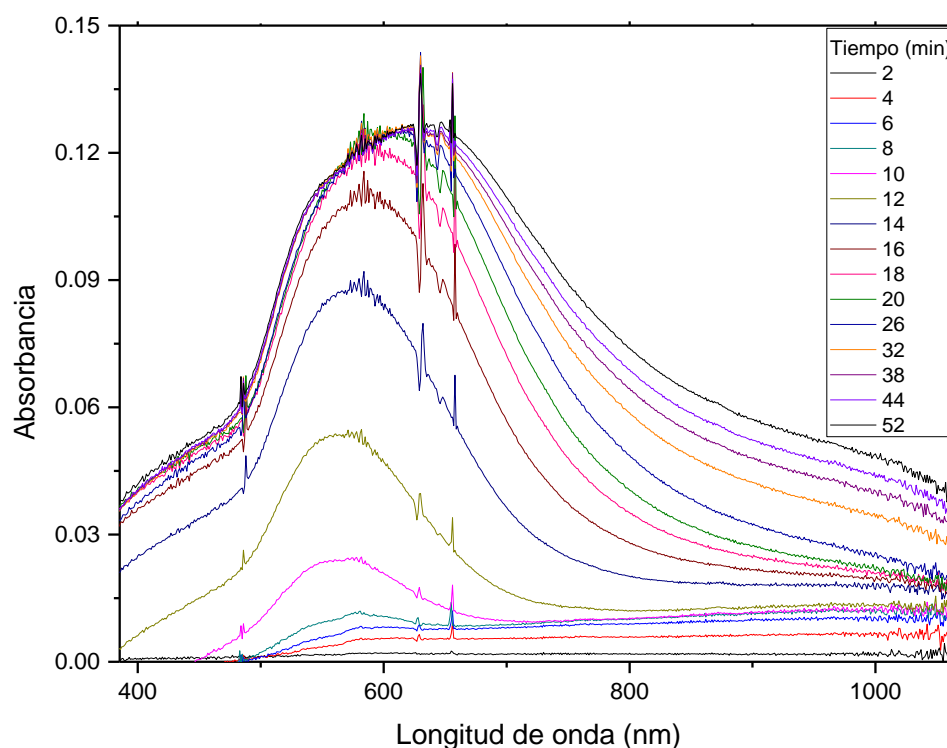


Figura 157. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $[n\text{-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[G12-2-12] = 0,1 \text{ M}$; $[HAuCl_4] = 0,006 \text{ M}$; $[Hz] = 0,1 \text{ M}$ a diferentes $W_s = 14$.

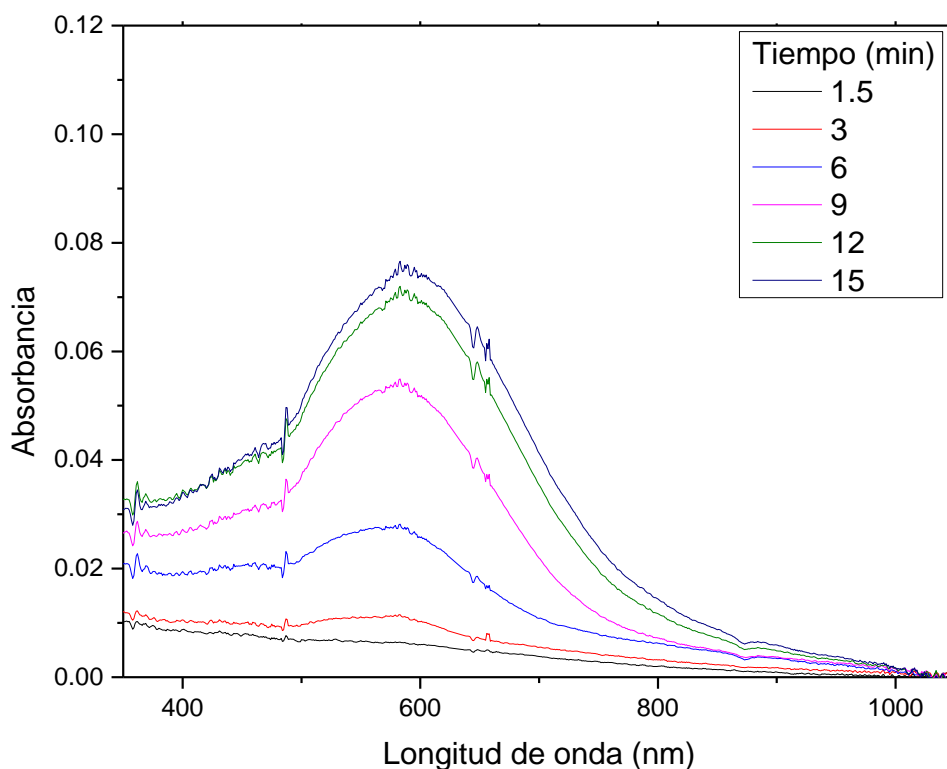


Figura 158. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. [n-octanol]=0,7 M; [G12-2-12]=0,1 M; [HAuCl₄]=0,006M; [Hz]=0,1 M a diferentes Ws =16.

Puede observarse en estos espectros de absorción como a medida que aumenta el tiempo, una banda a 550 nm emerge y luego sufre un ensanchamiento hacia los 600 nm. Esto es especialmente visible en las cinéticas F y G donde puede apreciarse que se trata de una nueva banda de absorción que crece hasta convertirse en el pico principal. Notablemente la banda de absorción a 400 nm (correspondiente a la transición 5d - 6sp del Au⁰) desaparece a los pocos segundos del primer agregado de hidracina dejando el espectro libre de bandas de absorción, indicando que son las especies AuCl_x⁻ las que están siendo reducidas, favoreciendo la desaparición del Au(0) masivo.

Es conocido que el crecimiento en tamaño de una nanopartícula esférica conlleva el corrimiento hacia el rojo de una única banda del plasmón superficial. Por su parte, para nanopartículas en forma de varillas, el crecimiento preferencial en una dirección conlleva la aparición de una segunda banda y el consecuente corrimiento al rojo de la misma. Este comportamiento es común en morfologías elipsoidales y varillas las cuales presentan una señal de plasmón superficial longitudinal y otra señal transversal (Figura 159). En consecuencia se puede afirmar que las bandas de absorción corresponden a la resonancia

del plasmón superficial de nanopartículas de oro (AuNPs) con forma de nanovarillas cuyas longitudes longitudinales y transversales son muy similares.

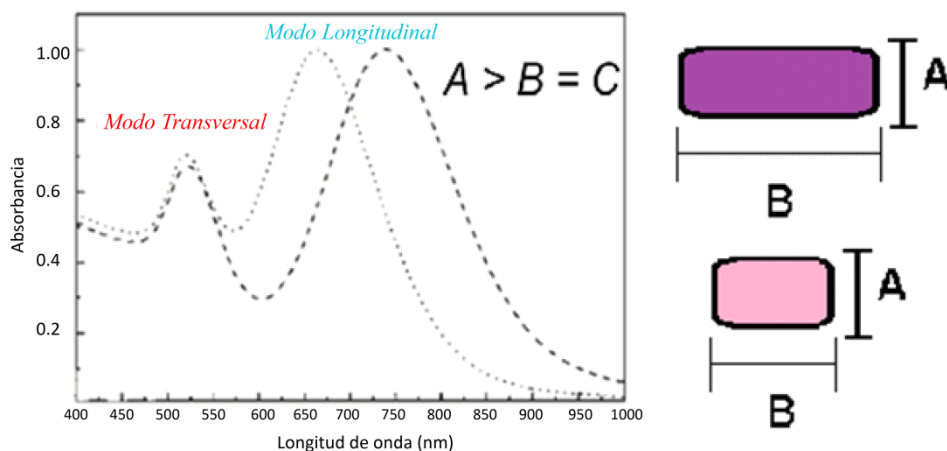


Figura 159. Espectro de absorción del plasmón de nanopartículas no esféricas (nanovarillas).

Resulta interesante para el estudio de la cinética de formación de nanopartículas graficar el aumento de la absorción de la banda ubicada a 550 nm en función del tiempo. Los resultados se muestran en la Figura 160 para todos los W_s estudiados.

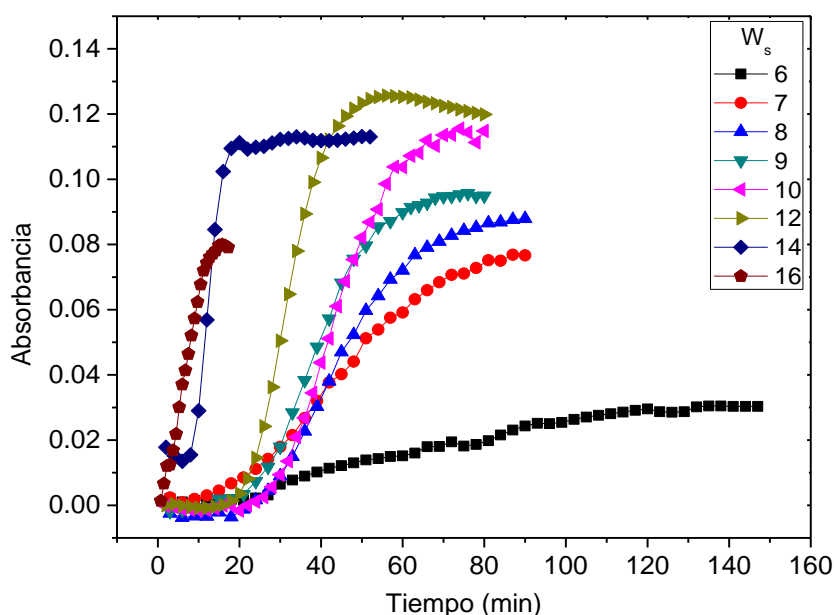


Figura 160. Absorbancia de la banda del plasmón superficial en función del tiempo para nanopartículas formadas en micelas de agua/G12-2-12/n-octanol/benceno. $[n\text{-octanol}] = 0,7 \text{ M}$; $[G12-2-12] = 0,1 \text{ M}$; $[HAuCl_4] = 0,006 \text{ M}$; $[Hz] = 0,1 \text{ M}$.

En todas las cinéticas obtenidas puede observarse tres regiones marcadamente distintas. Existe una región inicial (A) donde el espectro de absorción permanece constante e invariable, una región de crecimiento (B) donde aparece la banda de absorción del

plasmón ubicada a 550 nm y crece rápidamente hasta llegar a la tercera región (C), donde el espectro de absorción permanece constante en el tiempo. Puede observarse como a medida que aumenta el W_s el tiempo en que el sistema permanece en A se acorta y la pendiente con la que crece en la región B aumenta indicando que se está facilitando el proceso de nucleación y crecimiento. Se sabe que un aumento en la fluidez interfacial incrementa la interacción entre micelas y se favorece la flexibilidad del canal formado durante el contacto micelar (Figura 161), y consecuentemente ayuda al intercambio micelar de precursores, aumentando drásticamente la cinética, el número de núcleos y la cantidad de nanopartículas obtenida. Se ha observado a lo largo de la tesis como el n-octanol participa en la formación de la interfaz micelar ubicándose en una región muy distinta al n-pentanol y si bien ambos son agentes fluidizantes, su ubicación interfacial afecta de manera distinta la síntesis de nanopartículas. Por su parte el método de dilución reveló que el agua encapsulada expulsa las moléculas de n-alcohol de la interfaz, disminuyendo su proporción a medida que aumenta el W_0 . Es de esperar que una disminución de la cantidad de alcohol disminuya la fluidez interfacial y como consecuencia a medida que aumenta el W_s las nanopartículas obtenidas resulten más monodispersas y con tamaños más definidos.

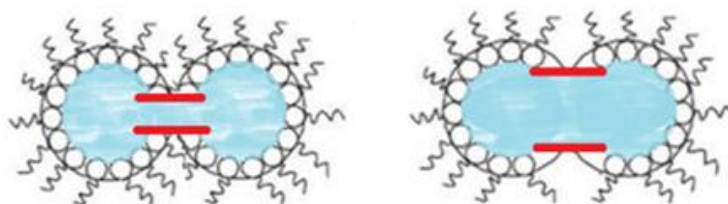


Figura 161. Representación de diferentes tamaños en el canal de reacción.

La metodología fue repetida para el sistema con n-pentanol como cosurfactante y los espectros correspondientes a cada W_s se muestran en las Figuras 162-167. Todos los experimentos cinéticos comienzan con la aparición y crecimiento de una banda ubicada a 550 nm que luego sufre un ensanchamiento hacia longitudes de ondas más grandes. Se puede observar que para W_s bajos al igual que con el n-octanol la señal del plasmón cubre el rango amplio de 500 a 800 nm, indicando una alta polidispersidad en el tamaño/forma de las nanopartículas, sin perder nunca la posición a 550 nm. Esto es indicativo de que se trata de nanovarillas con una gran distribución de longitudes, cada una presentando su propio plasmón superficial longitudinal. El aumento en el W_s , produce que la banda del plasmón comience a disminuir su ancho final, tomando una forma similar a las nanopartículas en n-octanol cuando $W_s=14$.

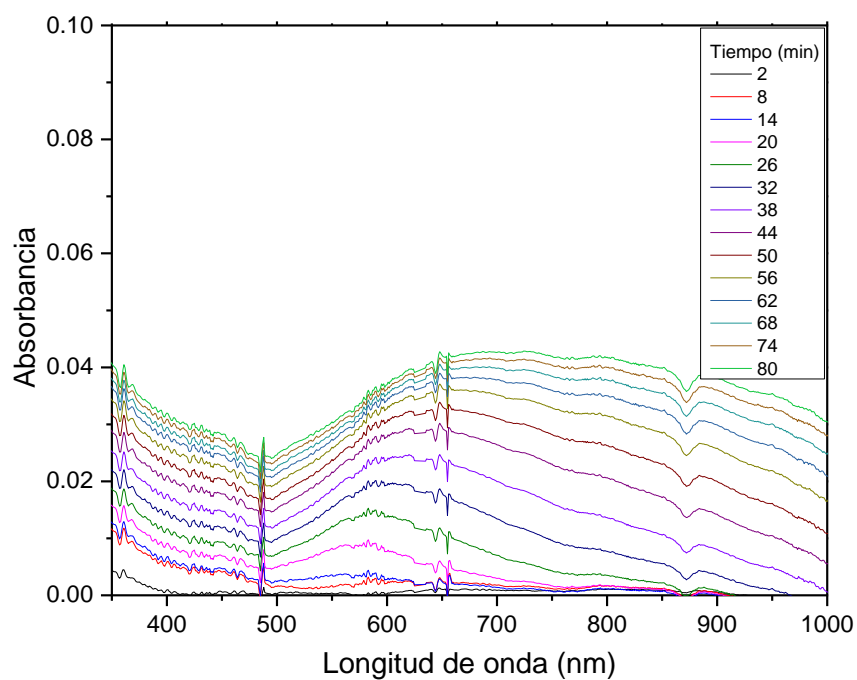


Figura 162. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. [n-pentanol]=0,7 M; [G12-2-12]=0,1 M; [HAuCl₄]=0,006M; [Hz]=0,1 M. $W_s = 6$.

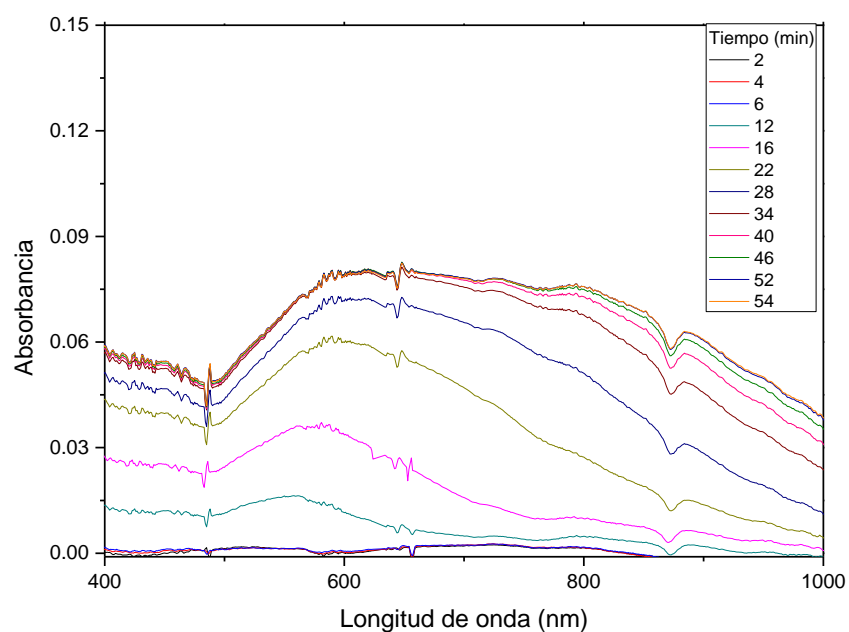


Figura 163. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. [n-pentanol]=0,7 M; [G12-2-12]=0,1 M; [HAuCl₄]=0,006M; [Hz]=0,1 M. $W_s = 8$.

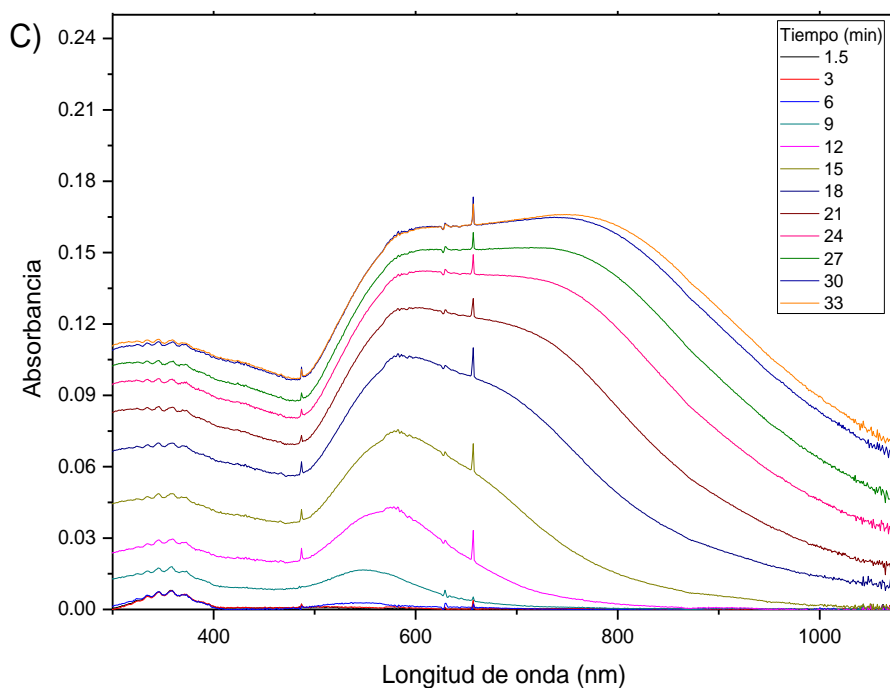


Figura 164. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. [n-pentanol]=0,7 M; [G12-2-12]=0,1 M; [HAuCl₄]=0,006M; [Hz]=0,1 M. $W_s = 9$.

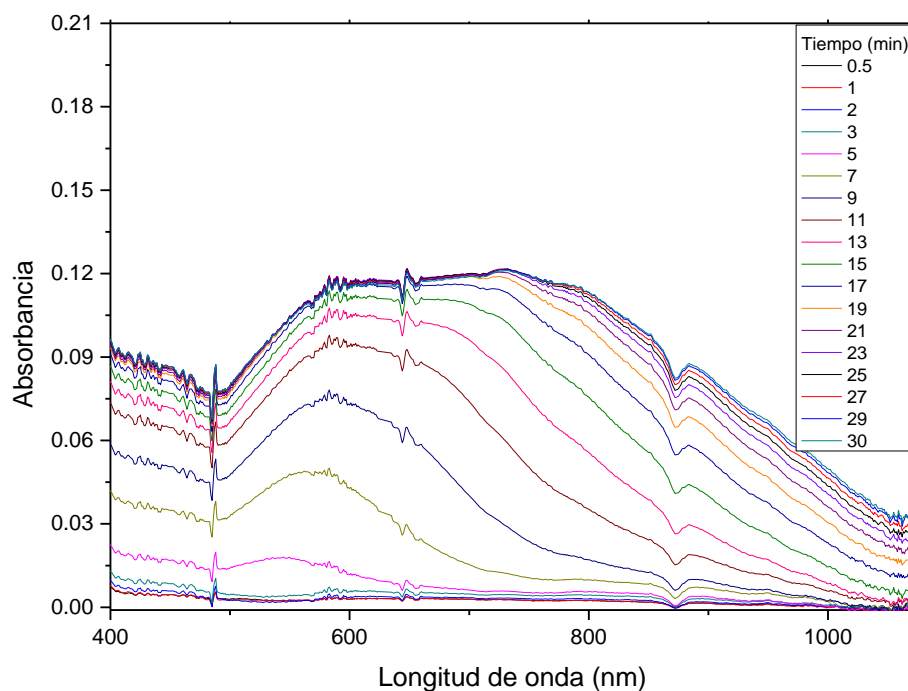


Figura 165. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. [n-pentanol]=0,7 M; [G12-2-12]=0,1 M; [HAuCl₄]=0,006M; [Hz]=0,1 M. $W_s = 10$.

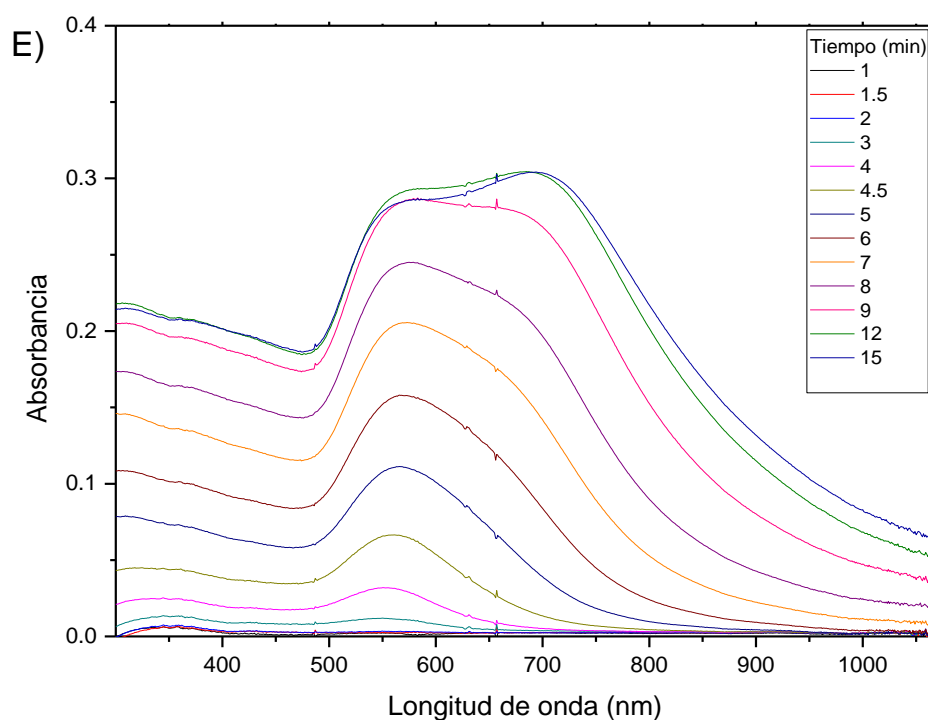


Figura 166. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. [n-pentanol]=0,7 M; [G12-2-12]=0,1 M; [HAuCl₄]=0,006M; [Hz]=0,1 M. $W_s = 12$.

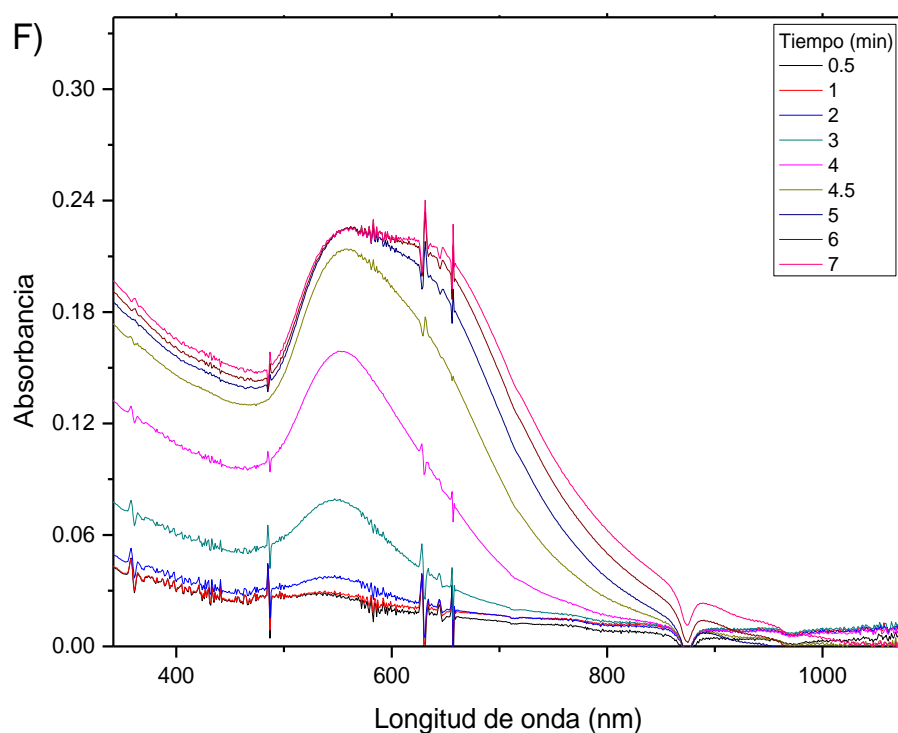


Figura 167. Espectros de absorción de las nanopartículas de oro durante la reacción de síntesis en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. [n-pentanol]=0,7 M; [G12-2-12]=0,1 M; [HAuCl₄]=0,006M; [Hz]=0,1 M. $W_s = 16$.

El aumento de la absorción de la banda ubicada a 550 nm en función del tiempo para los sistemas con n-pentanol como cosurfactante se muestran en la Figura 168 para todos los W_s estudiados donde se aprecian nuevamente tres regiones en la cinética de formación de nanopartículas. Si el principio de la síntesis de nanopartículas por esta metodología es la interacción entre micelas y la formación del canal, estos resultados sugieren que este canal presenta una menor fluidez a medida que aumenta el W_s (debido a una menor proporción de n-alcohol en la interfaz como se demostró a través del método de dilución, página 93) disminuyendo así la polidispersidad de las nanopartículas obtenidas. Por su parte el aumento en la concentración de oro aumenta la velocidad de formación de núcleos y favorece el proceso de crecimiento y maduración de las mismas.

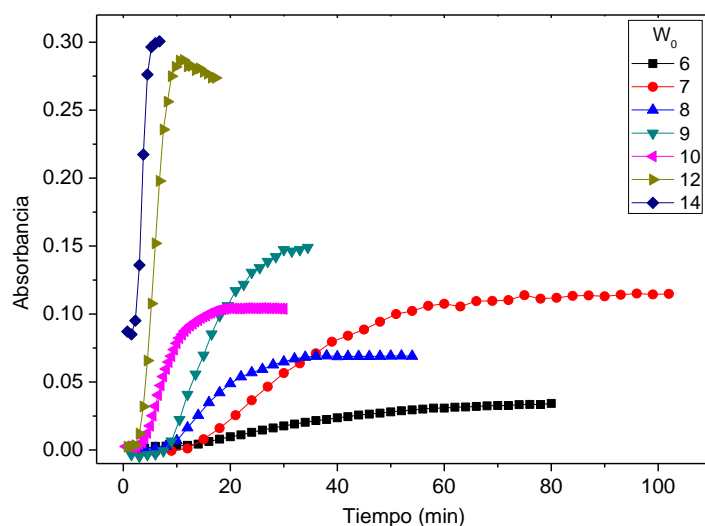


Figura 168. Absorbancia de la banda del plasmón superficial en función del tiempo para nanopartículas formadas en micelas de agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno. [n-pentanol]=0,7 M; [G12-2-12]=0,1 M; [HAuCl₄]=0,006M; [Hz]=0,1 M.

Hasta este punto no se han analizado los resultados de las cinéticas a $W_s = 5$ y esto es debido a un comportamiento muy particular que presenta esta composición micelar una vez mezclados los precursores. Cuando se trabaja a este W_s la mezcla del metal y el reductor produce la desaparición de la banda a 400 nm (banda del Au(0) masivo), pero no produce la aparición de ninguna banda de absorción en el espectro UV-Vis tal como se puede apreciar en la Figura 169 A manteniendo una absorbancia constante durante el experimento y los días posteriores.

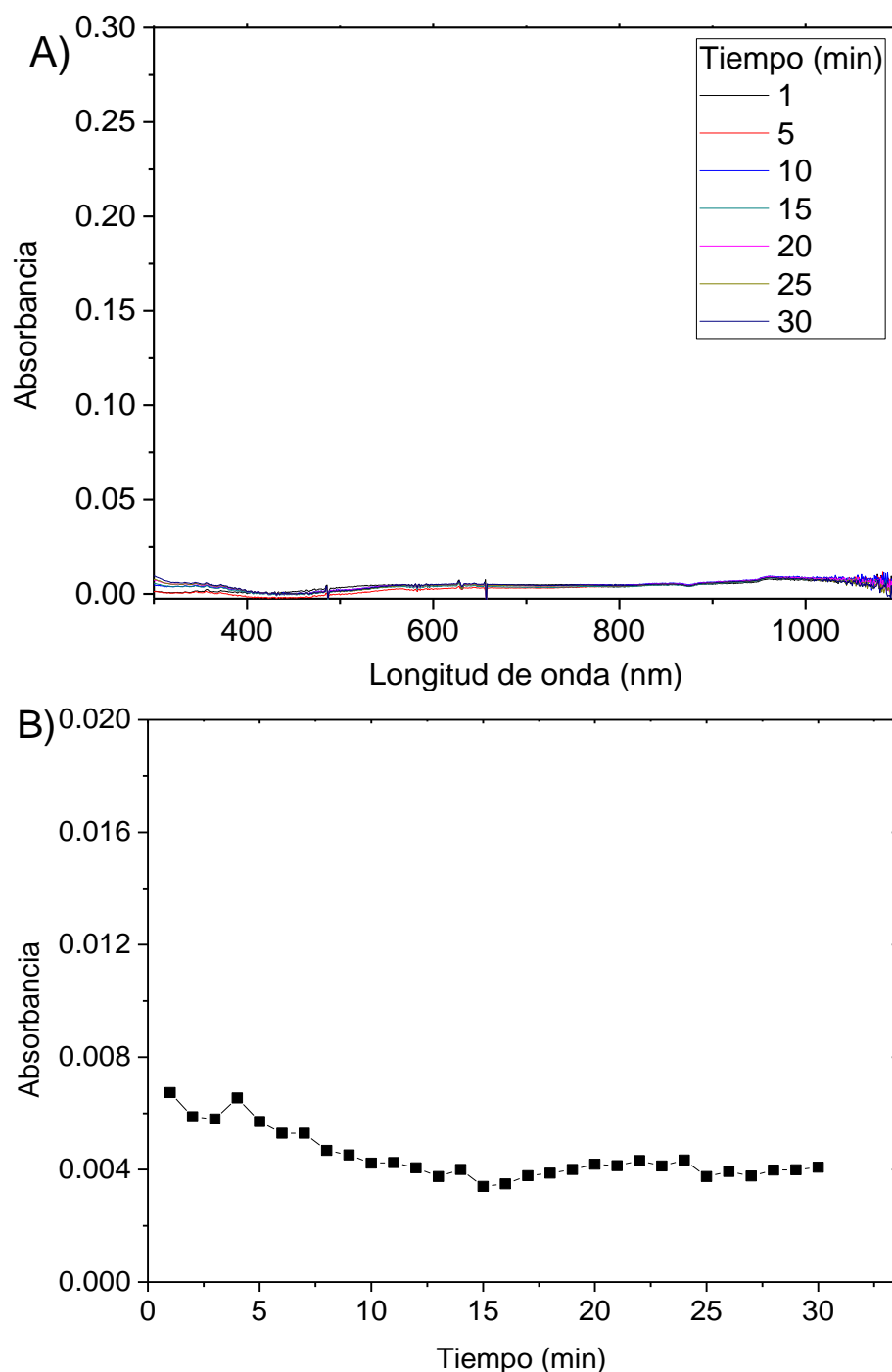


Figura 169. a) Espectros UV-Vis de la solución micelar durante la síntesis de nanopartículas para la solución agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno con $W_s = 5$, $[G12-2-12]=0,1$ M; $[n\text{-pentanol}] = 0,7$ M. b) Cinética de la señal a 550 nm.

Se sabe que clústeres metálicos no presentan una señal de absorbancia en la región del UV-Vis de resonancia del plasmón superficial. Esto se debe a que los pocos átomos que la conforman forman una nube electrónica poco polarizable, con niveles de enlace y antienlace bien definidos. Los niveles electrónicos definidos favorecen el fenómeno de

fluorescencia en esta clase de nanopartículas, pudiendo seguir su presencia a través de su banda de emisión. Debido a esto al finalizar cada reacción se realizaron espectros de emisión (excitando cada 10nm desde 290 hasta 600 nm) con el fin de determinar la presencia de clústeres metálicos en el sistema. Luego de la reacción los espectros de emisión de las soluciones micelares con $W_s \geq 6$ no mostraron ninguna señal de fluorescencia indicando que no se forman clústeres metálicos en el medio micelar.

La Figura 170 muestra el espectro de emisión de la solución de Au-Hz/G12-2-12/n-pentanol/benceno a $W_s = 5$ donde se puede apreciar una banda de emisión a 325 nm con una intensidad de $5,2 \times 10^6$ UAF (unidades arbitrarias de fluorescencia) que mantiene su posición al excitar entre 295 y 320 para desaparecer completamente a 330 nm. Esta banda es característica de la formación de clústeres metálicos de mediano tamaño cuyo espectro de absorción presenta una banda ubicada a 300 nm, muy cercano a la longitud de onda de corte del solvente.

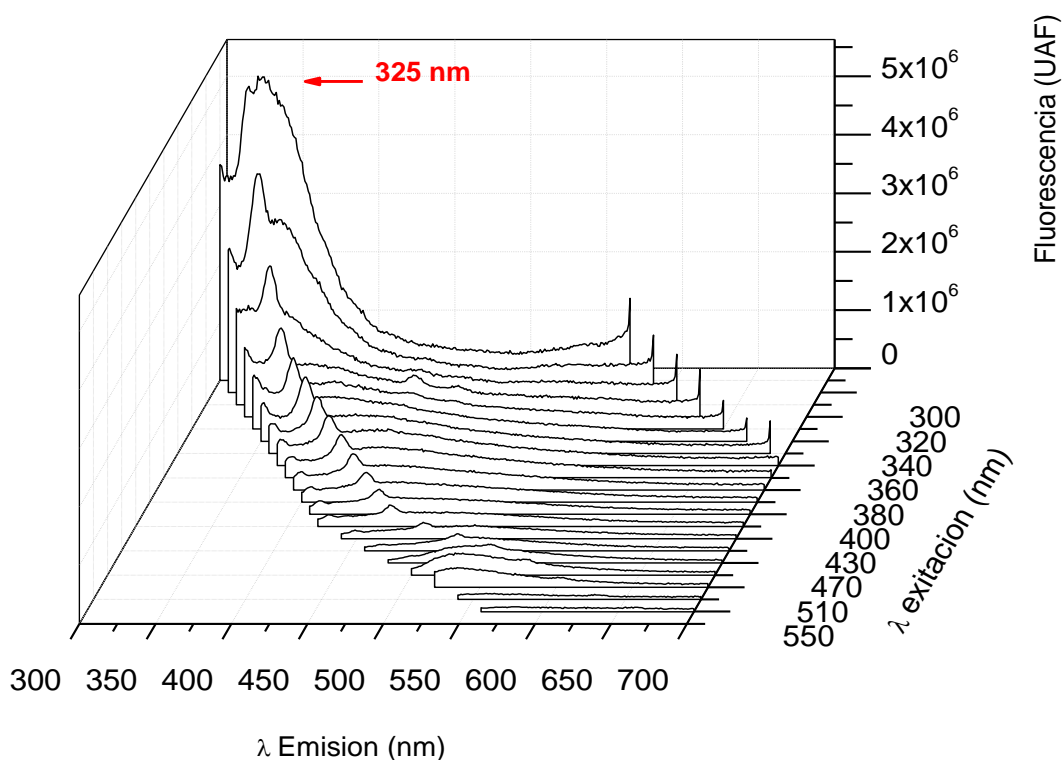


Figura 170. Espectros de emisión de la solución micelar luego de la síntesis de nanopartículas para la solución agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno con $W_s = 5$, $[Au] = 0,006M$; $[G12-2-12] = 0,1 M$; $[n-pentanol] = 0,7 M$.

A modo de comparación la misma experiencia fue realizada sobre nanopartículas sintetizadas a $W_s = 6$ y los espectros obtenidos se presentan en la Figura 171 donde se

revela que las nanopartículas no presentan este comportamiento, mostrando un espectro de emisión idéntico al medio micelar sin nanopartículas.

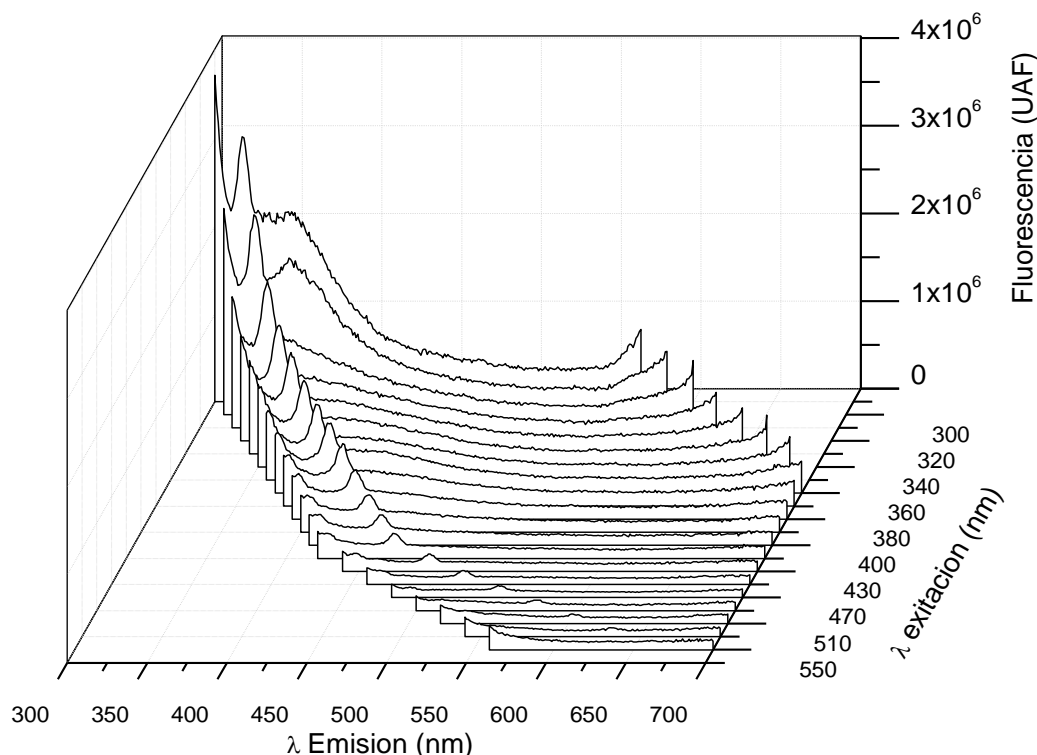


Figura 171. Espectros de emisión de la solución micelar luego de la síntesis de nanopartículas para la solución agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno con $W_s = 6$, $[Au] = 0,006M$; $[G12-2-12] = 0,1 M$; $[n-pentanol] = 0,7 M$.

Para confirmar que se trata de una banda correspondiente a la presencia de clústeres de oro se realizó la experiencia de síntesis a $W_s=5$ pero esta vez se aumentó la concentración de oro de la solución stock, aumentando efectivamente la concentración del precursor en el corazón polar micelar. Nuevamente los espectros UV-Vis no mostraron cambios con el tiempo, sin embargo los espectros de fluorescencia de la solución luego de transcurridos 30 minutos de reacción aumentaron su intensidad de $5,2 \times 10^6$ UAF cuando se trabajó a $0,006M$ de $HAuCl_4$ a $1,09 \times 10^7$ UAF al trabajar a $0,011 M$. La banda de emisión se mantuvo localizada en los 325 nm al excitar con longitudes de onda entre 295 y 310 para desaparecer completamente a 330 nm (Figura 172).

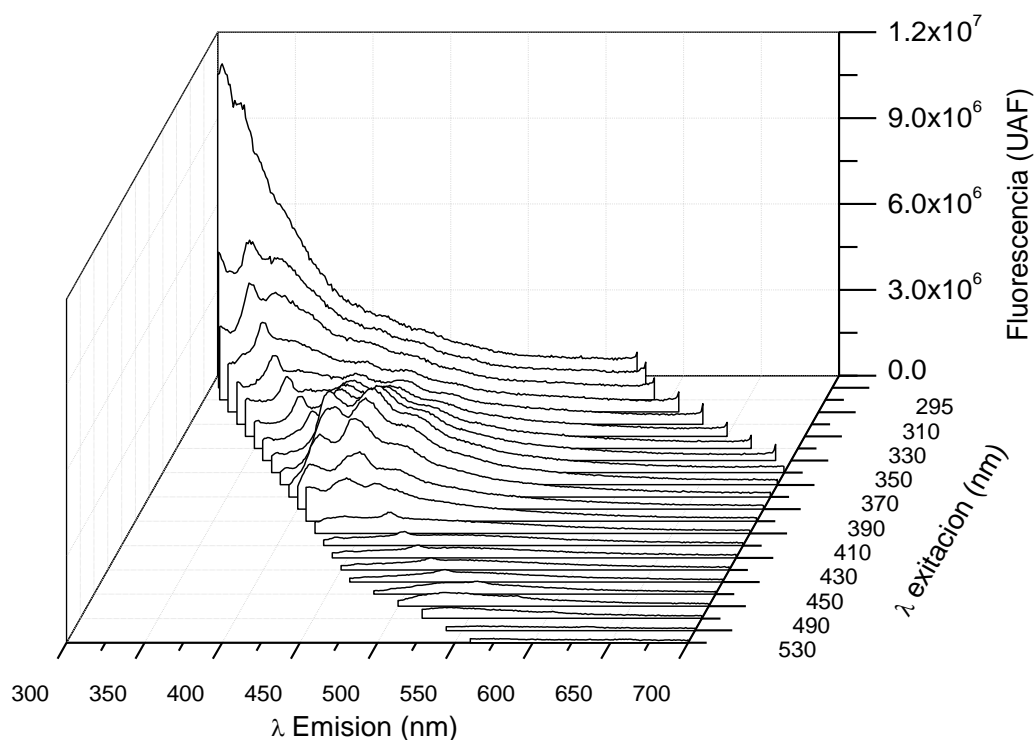


Figura 172. Espectros de emisión de la solución micelar luego de la síntesis de nanopartículas para la solución agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno con $W_s = 5$, $[Au] = 0,011$ M; $[G12-2-12] = 0,1$ M; $[n\text{-pentanol}] = 0,7$ M.

Por último se decidió aumentar la concentración de solución stock a 0.05 M, un orden de magnitud por sobre la solución inicial con la finalidad de asignar definitivamente la banda de emisión a la presencia de clústeres en el medio micelar y obtener un espectro claro de su banda de emisión. La Figura 173 muestra el espectro de emisión de la solución de Au-Hz/G12-2-12 /n-pentanol/benceno con $[Au] = 0,05$ M donde se puede apreciar la misma banda de emisión anteriormente mencionada que mantiene su posición al excitar entre 300 y 410 nm con una emisión de $7,7 \times 10^7$ UAF, presentando rasgos de estructura fina en su emisión.

La existencia de una correlación entre el crecimiento de la banda de emisión con el aumento de la concentración de oro en solución es indicativo que a $W_s = 5$ la formación de nanopartículas metálicas está dominada por clústeres con capacidad de fluorescer. Es posible que los mismos estén presentes durante la primera etapa de las cinéticas de reacción para luego madurar en nanovarillas durante la etapa de crecimiento.

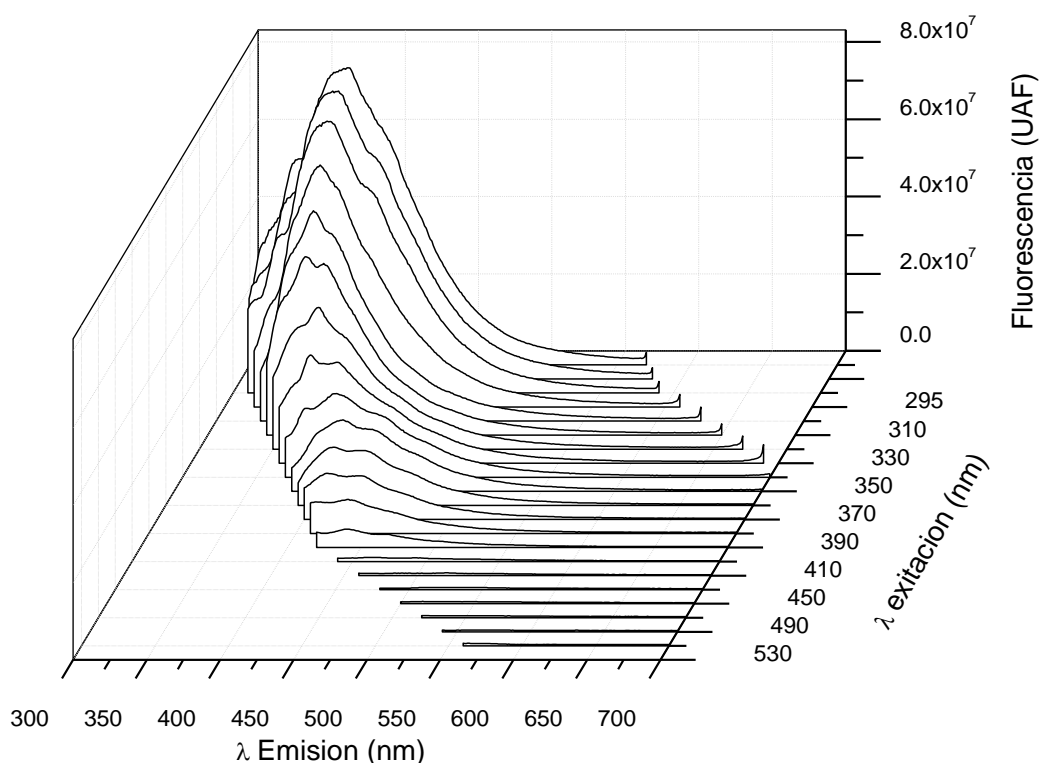


Figura 173. Espectros de emisión de la solución micelar luego de la síntesis de nanopartículas para la solución agua/G12-2-12/n-pentanol/benceno con $W_s = 5$, $[Au] = 0,05 \text{ M}$; $[G12-2-12] = 0,1 \text{ M}$; $[n\text{-pentanol}] = 0,7 \text{ M}$.

Estos resultados son satisfactorios teniendo en cuenta el gran abanico de aplicaciones que tienen los clústeres metálicos pequeños y el alto grado de dificultad que conlleva su obtención. En este sentido, uno de los campos en los que más aplicaciones tienen, es en la electrocatálisis, ya que son compuestos que poseen el 100% de su área expuesta a la superficie, algo fundamental en este campo de la ciencia.

III.11. Estudios de sistemas micelares directos de surfactante G12-2-12

III.11.1. Reología interfacial agua-aire en presencia de surfactante G12-2-12

Recientes estudios han revelado un comportamiento peculiar respecto del surfactante G12-2-12 en la interfaz agua-aire cuando es sometido a oscilación mecánica³⁰¹. Aparentemente la respuesta del sistema se halla desfasada a la perturbación de manera tal que la “respuesta” se adelanta a la perturbación, produciendo una aparente respuesta viscoelástica “negativa”.

La parte experimental que se describe en esta sección de la tesis se realizó en el Departamento de Física de la Universidad Nacional del Sur bajo la dirección del Prof. Dr.

Hernán Ritacco del Grupo de Materia Blanda. Se investigó el comportamiento interfacial del surfactante G12-2-12 con el fin de esclarecer este comportamiento. Se presume que este fenómeno tiene su origen en la carga generada por el surfactante en la interface.

La descripción de los experimentos de esta sección se ha detallado en la página 67. Las propiedades interfaciales del monómero de G12-2-12 (DTAB) han sido extensamente estudiadas a lo largo de los últimos 50 años³⁰² por lo que nos enfocaremos en las propiedades interfaciales del surfactante Gemini y debido a que se trata de micelas directas no se utiliza en esta sección cosurfactante.

La Figura 174 muestra el gráfico semilogarítmico de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante a partir de la cual se puede obtener la CMC. Para el sistema libre de sal el valor obtenido de la CMC es 0,62 mM, cercano al valor de literatura 0,89 mM.⁴⁹ Se sabe que el aumento de la fuerza iónica en el medio afecta fuertemente la interacción del surfactante con su contraión, disminuye la repulsión electrostática entre las micelas y aumenta la interacción de los monómeros de surfactantes con la interface aire agua lo que conduce a una disminución global de la CMC. La Figura 175 muestra el gráfico de la tensión superficial en función de la concentración de surfactante para el G12-2-12 con 25 mM KBr añadido obteniéndose un valor de CMC de $2,5 \times 10^{-6}$ M.

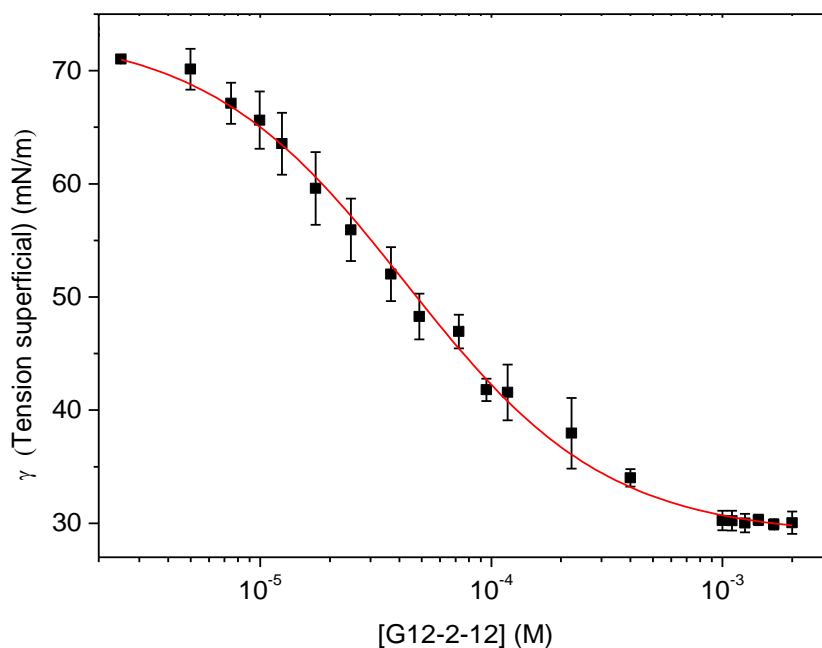


Figura 174. Tensión superficial vs. $[G12-2-12]$ en medio acuoso.

Resulta interesante que en ausencia de sal, las soluciones de surfactante de concentraciones superior a 10 mM presentan una alta viscosidad, mientras que en presencia de sal este comportamiento se encuentra en soluciones superiores a 1 mM indicando que las micelas del tipo gusano se están formando a concentraciones más bajas cuando el sistema presenta alta fuerza iónica.

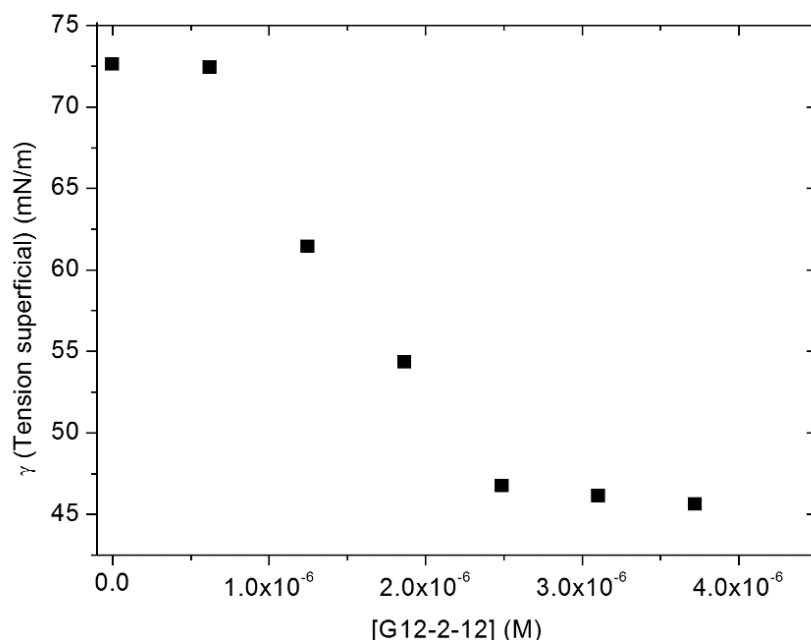


Figura 175. Tensión superficial vs. [G12-2-12] en presencia de 25mM de KBr.

A partir de la curva mostrada en la Figura 175 es posible calcular la concentración superficial (Γ) para el surfactante Gemini. Esto se logró utilizando un ajuste polinomial de tercer grado. La función resultante se utilizó para obtener $d\gamma/d \ln(C)$ en la ecuación de Gibbs (Ecuación 67, correspondiente a un surfactante dicatiónico con dos contraiones):

$$\Gamma = -\frac{1}{3k_B T} \frac{d\gamma}{d \ln C} \quad \text{Ecuación 67}$$

Una vez conocido el coeficiente de difusión del surfactante Gemini y el Γ obtenido a través de la Ecuación 67 es posible introducir esta información en el modelo VdT. Para una compresión de la superficie realizada con una frecuencia ω de manera sinusoidal se pueden obtener valores teóricos del módulo de equilibrio (G_0) y $|G|$ para cada frecuencia. La Figura 176 muestra los G_0 y $|G|$ obtenidos para G12-2-12 si se considera que la difusión es el proceso que gobierna la relajación de la superficie. Por lo tanto, una desviación de este comportamiento implicarían una desviación del modelo viscoelástico puramente difusional lo que requiere un modelo más complejo para describir los resultados.

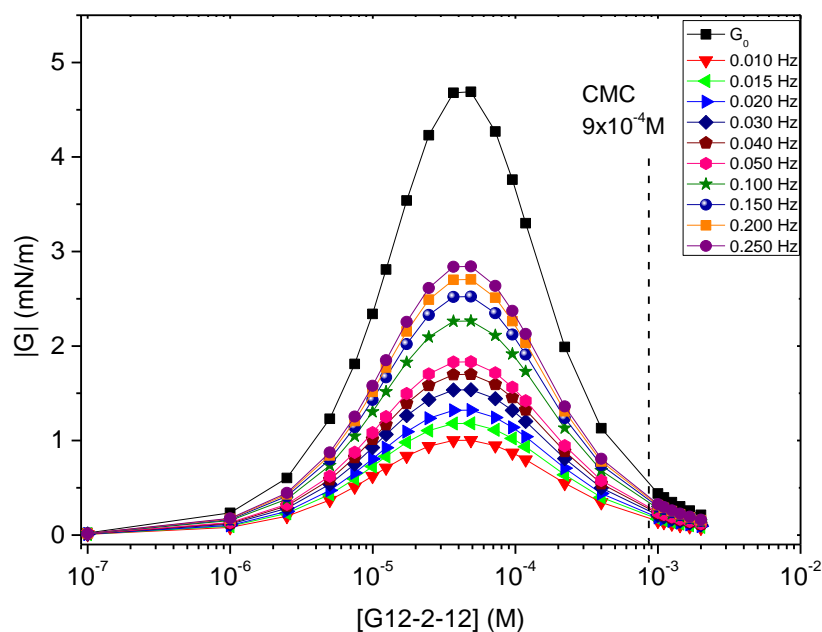


Figura 176. G_0 Calculado y $|G|$ para G12-2-12 utilizando el modelo de VdT.

Esto permite obtener información de cómo se comportaría el sistema cuando se lo somete a diferentes frecuencias de oscilación mecánica. El módulo de relajación ($|G|$) en función de la frecuencia se muestra en la Figura 177.

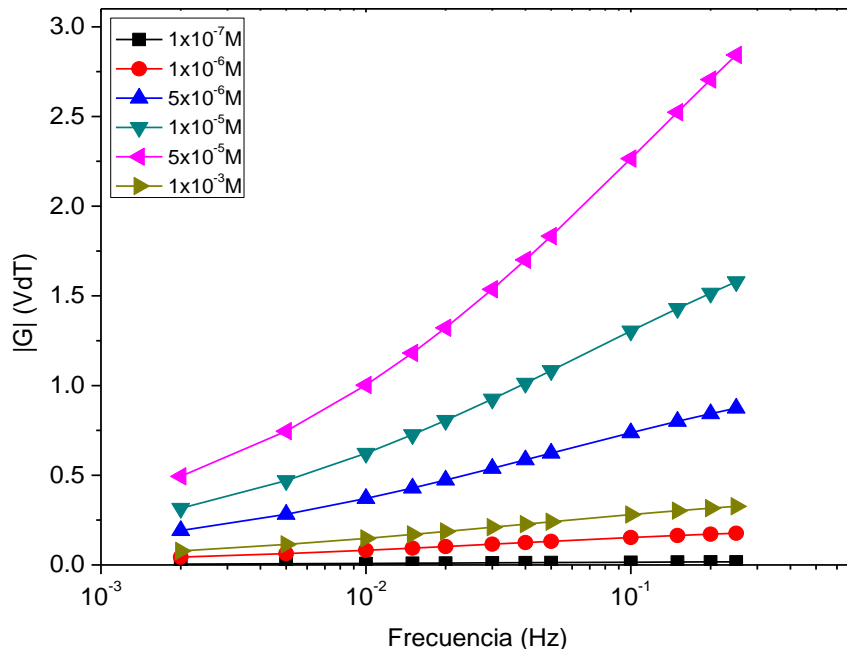


Figura 177. El módulo de relajación ($|G|$) en función de la frecuencia de oscilación para G12-2-12.

A partir de estos datos se obtuvo el módulo elástico (G' , Figura 178 A) y el módulo de viscosidad (G'' , Figura 178 B) para una serie de concentraciones por debajo de la CMC en un rango de frecuencias entre 2 y 250 mHz.

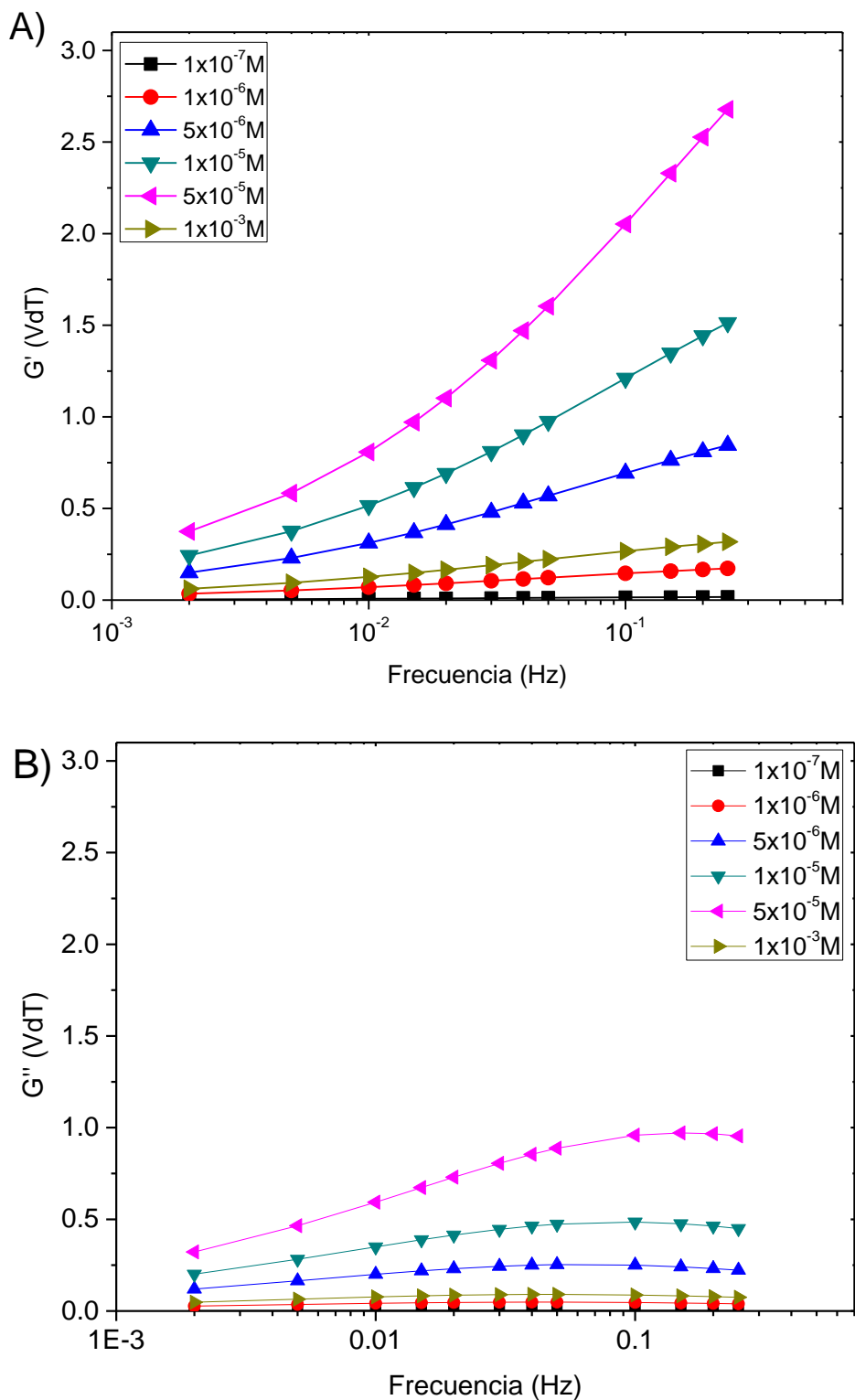


Figura 178. A) módulo elástico (G') y B) módulo de viscosidad (G'') en función de la frecuencia de perturbación sinusoidal obtenida utilizando el modelo de VdT.

Como puede observarse a medida que la frecuencia de perturbación aumenta la contribución de G' aumenta debido a que la velocidad de difusión del surfactante hacia el seno de la solución poco a poco se compara con la frecuencia a la cual se perturba el

sistema. De esta manera el sistema debe almacenar la energía mecánica acercando entre si las moléculas ubicadas en la interfaz. Para frecuencias bajas el $|G|$ está constituido principalmente por la contribución de G'' debido a que el sistema puede alcanzar el equilibrio interfacial en la ventana de la perturbación. A frecuencias altas este equilibrio no se alcanza y por lo tanto la contribución comienza a disminuir (como se observa a frecuencias superiores a 100 mHz). Este es el comportamiento esperado para el surfactante G12-2-12 si su dinámica interfacial estuviera dominada por la difusión simple entre la interfaz agua aire y el seno de la solución cuando es sometida a una perturbación mecánica. Un comportamiento difusivo ha sido observado para otras moléculas de Gemini con espaciador más largo.³⁰³

III.11.2. Experimentos de oscilación de barreras

En los experimentos de oscilación de barreras la interfaz agua-aire de una solución de surfactante es expuesta a varios ciclos de compresión y dilatación uniaxial produciendo un cambio cíclico del área superficial. De la respuesta del sistema a esta perturbación es posible obtener los valores del módulo de relajación superficial con significado físico utilizando las Ecuaciones 41-43, siempre que se trabaje en el rango lineal de respuesta. Esto último significa que la perturbación al sistema es tan pequeña que la respuesta del sistema a la perturbación puede ser descrita por ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes. Una forma de determinar la presencia de un régimen no lineal es hallar armónicos superiores en la respuesta del sistema.

De esta manera el primer interés fue realizar los experimentos de oscilación de barreras dentro de este régimen lineal. Los valores de THD y THD + N para la oscilación mecánica de las barreras solas fueron de 0,9 % y 4 %, respectivamente, lo que indica el bajo nivel de la contribución del ruido y armónicos superiores en el equipo.

Una solución de surfactante G12-2-12 de 0,001 M fue sometida a un experimento de oscilación de barreras utilizando diferentes amplitudes compresión/expansión. En la Figura 179 se muestran los resultados obtenidos para este sistema al ser sometido a una oscilación con un amplitud de $A/A_0 = 2 \%$, 5% y 10% (A/A_0 es el cambio de área relativo que experimentará la superficie respecto del área inicial), no existiendo diferencia significativa entre las amplitudes utilizadas y los módulos elásticos y de viscosidad obtenidos en el rango de frecuencias estudiadas.

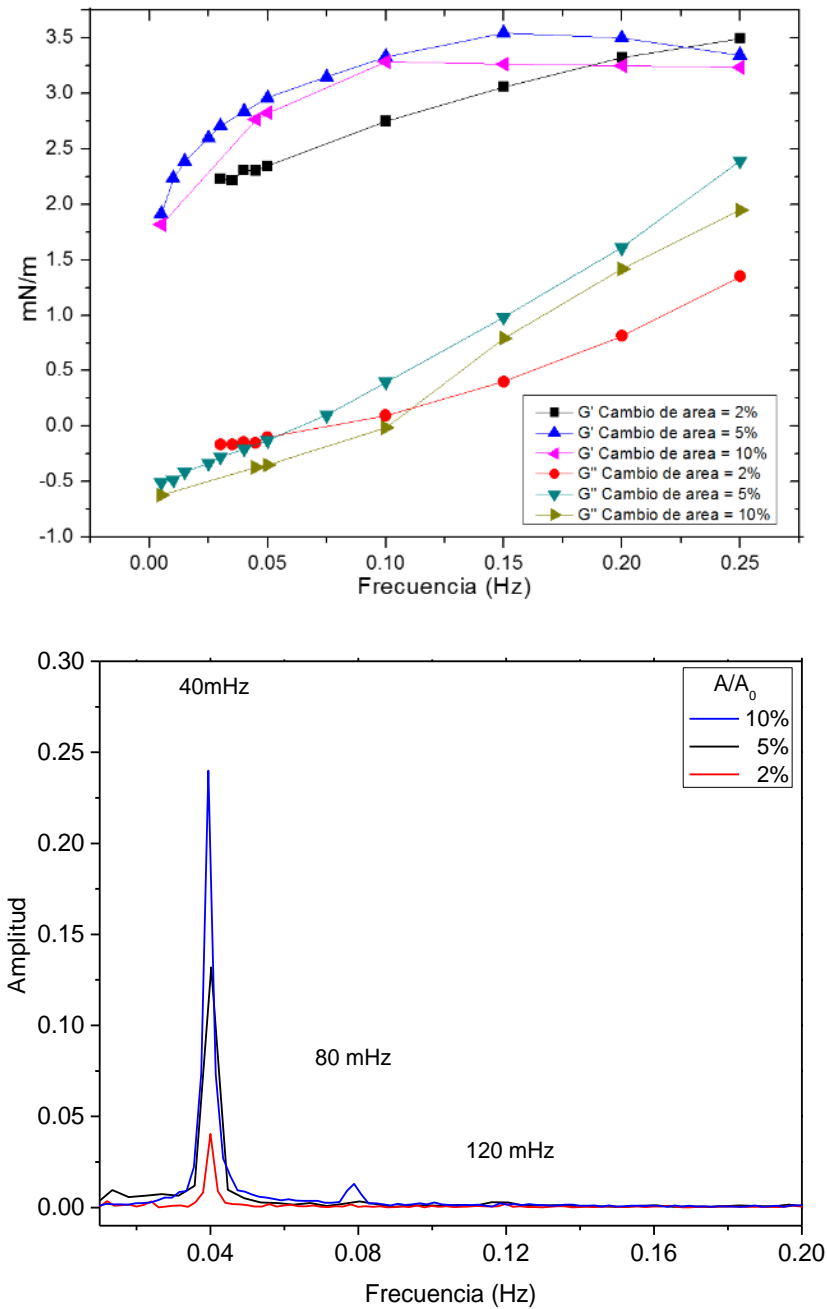


Figura 179. A) Módulo elástico (G') y viscosidad (G'') en función de la frecuencia de perturbación a diferentes amplitudes de oscilación. [G12-2-12]=1 mM. B) FFT de la respuesta del sistema con oscilación de 40 mHz para $A/A_0=10, 5, 2\%$.

El análisis de la respuesta del sistema utilizando la Transformada Rápida de Fourier (FFT) presento una señal principal y señales armónicas de segundo y tercer orden cuando se utilizó $A/A_0 = 10\%$, lo que indica que la convección es un factor importante cuando se usa esta amplitud para perturbar el sistema al producir una deformación continua de la superficie.

Los valores THD encontrados para la respuesta del sistema cuando $A/A_0=10\%$, 5% y 2% fueron $5,3\%$, $3,2\%$ y $5,9\%$, respectivamente, a lo largo de todas las frecuencias estudiadas con THD + N de 10% , 11% y 20% respectivamente, lo que indica que para $A/A_0=10\%$ hay una contribución notable de armónicos más altos y $A/A_0=2\%$ presenta mayor contribución de ruido, por lo tanto una perturbación de $A/A_0=5\%$ fue utilizada en el resto de los experimentos (todos los experimentos posteriores fueron analizados de la misma manera y no se encontraron contribuciones apreciables de armónicos superiores).

El módulo de cizallamiento (*shear moduli*) es la propiedad de los materiales de responder a una deformación del tipo corte, como el que se muestra en la Figura 180. Esta propiedad es especialmente sensible a la anisotropía del material en estudio ya que diferentes planos del objeto pueden tener distintas interacciones y por lo tanto distintos módulos de cizallamiento.

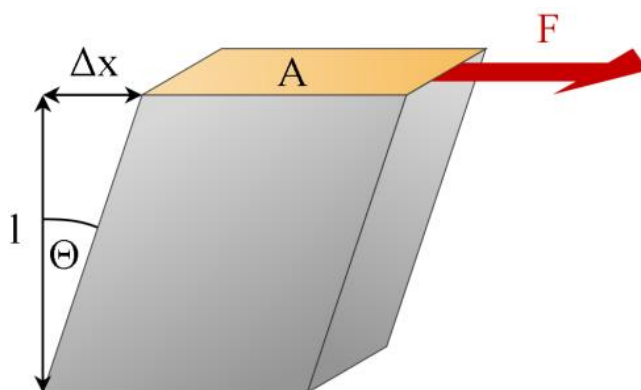


Figura 180. Representación esquemática de una deformación del tipo cizalla (corte). Se debe observar que un plano del material se mueve respecto de otro plano, lo que genera una fuerza recuperadora (elasticidad) y una dispersión de la energía en forma de calor (viscosidad).

Para una monocapa superficial soluble, la elasticidad de cizallamiento (corte) es por lo general cero, principalmente porque la monocapa se comporta como un fluido no-viscoso y el cizallamiento es insignificante. El módulo de cizallamiento es diferente de cero sólo en el caso de las monocapas sólidas o anisotrópicas. De esta manera la viscoelasticidad de compresión domina el comportamiento dinámico de la superficie. Sin embargo se sabe que los surfactantes Gemini muestran un comportamiento peculiar en solución a altas concentraciones, siendo capaces de producir micelas alargadas (similares a gusanos) cuyo entrelazamiento produce un incremento en la viscosidad de cizallamiento en el seno de la solución. Por lo tanto los experimentos se realizaron con la sonda ubicada de

manera paralela y perpendicular a la dirección de compresión con el fin de establecer si existe anisotropía en la superficie. La Figura 181 muestra los resultados obtenidos para la concentración de surfactante $[G12-2-12] = 10 \text{ mM}$.

No se encontró diferencia significativa en el módulo de elasticidad al comparar la respuesta del sistema con una disposición paralela de la sonda respecto a una disposición perpendicular de la misma. Similar resultado se encontró para el módulo de viscosidad lo que indica que para concentraciones por debajo de 10 mM y en este rango de frecuencias, la monocapa no se comporta de manera sólida o anisotrópica. Este experimento se repitió utilizando una solución 100 mM de G12-2-12 y los resultados se muestran en la Figura 182 donde se observan dos características principales: a) el módulo de viscosidad es negativa en toda la gama de frecuencias y b) El módulo elástico y la viscosidad obtenidos usando una disposición de sonda perpendicular se apartan de los valores obtenidos para la disposición paralela lo que indica la presencia de anisotropía superficial.

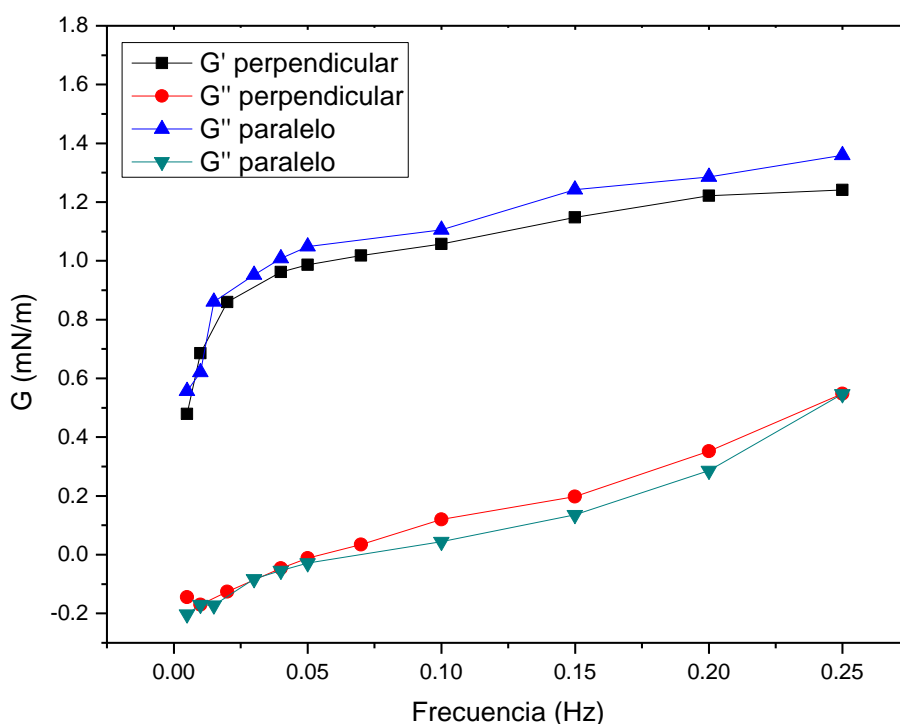


Figura 181. Módulo elástico (G') y viscosidad (G'') en función de la frecuencia de perturbación para una disposición de la placa de Wilhemly paralela y perpendicular respecto de la dirección de barrera oscilante. $[G12-2-12] = 10 \text{ mM}$. $A/A_0=5\%$.

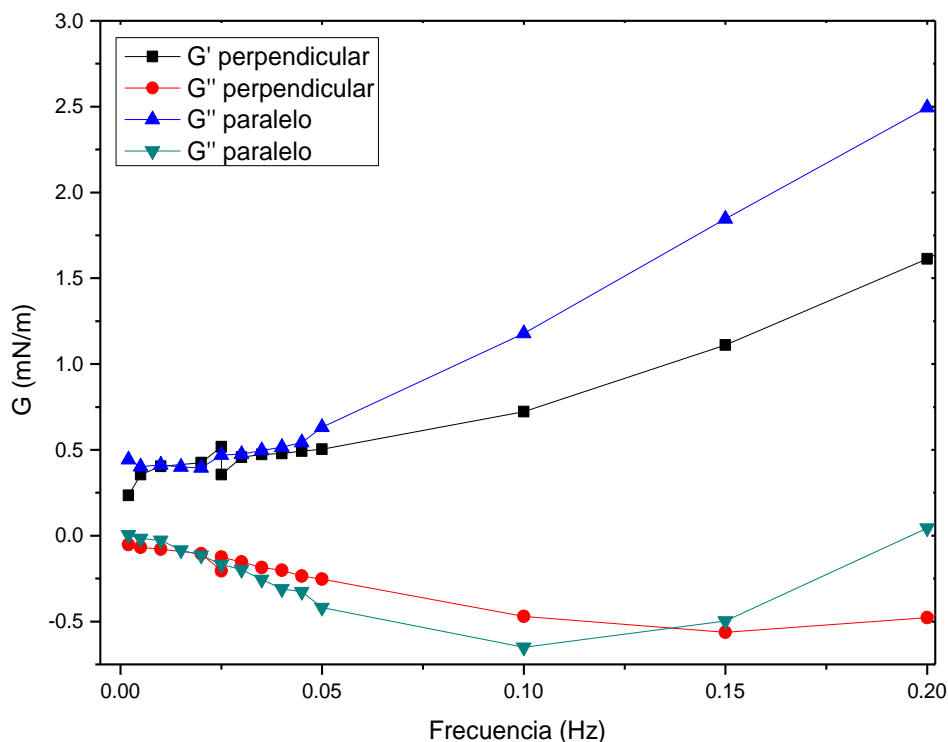


Figura 182. Módulo elástico (G') y viscosidad (G'') en función de la frecuencia de perturbación para una disposición de la placa de Wilhemly paralela y perpendicular respecto de la dirección de barrera oscilante. $[G12-2-12] = 100$ mM. $A/A_0 = 5\%$.

La Figura 183A) muestra la respuesta de la interfaz de una solución 1 mM de G12-2-12 cuando es sometida a una perturbación mecánica oscilatoria de 10 mHz cuando. El análisis de Fourier de la respuesta del sistema se muestra en la Figura 183B) donde se observa la señal fundamental a la frecuencia correcta sin presentar armónicos superiores, sin embargo la respuesta del sistema aparece por delante de la perturbación en ángulo de fase de -0.075π .

Los valores negativos de viscosidad son físicamente imposible si consideramos que la respuesta del sistema está adelantada a la perturbación que produjo dicha respuesta. Así, el valor aparentemente negativo es indicativo de un comportamiento de la interfaz complejo no cubierto por el modelo de VdT. Cuando la concentración de surfactante es de 0,1 M se puede proponer una explicación cualitativa. A esta concentración de surfactante las micelas en el seno de la solución son del tipo gusano, lo que se ha demostrado que aumenta la viscosidad de la solución debido al comportamiento de las micelas similar a un polímero soluble y a la alta interacción micelar. Un aumento en la viscosidad disminuye la velocidad de propagación de las ondas superficiales según la Ecuación 51, lo que produce un desfase entre la perturbación y la respuesta generando una viscosidad negativa en el

rango de frecuencias estudiado. Es de esperar que una interfaz con estas características posea una viscosidad de cizallamiento distinto de cero, y por lo tanto que exista una diferencia entre los experimentos con la sonda en paralelo y en perpendicular.

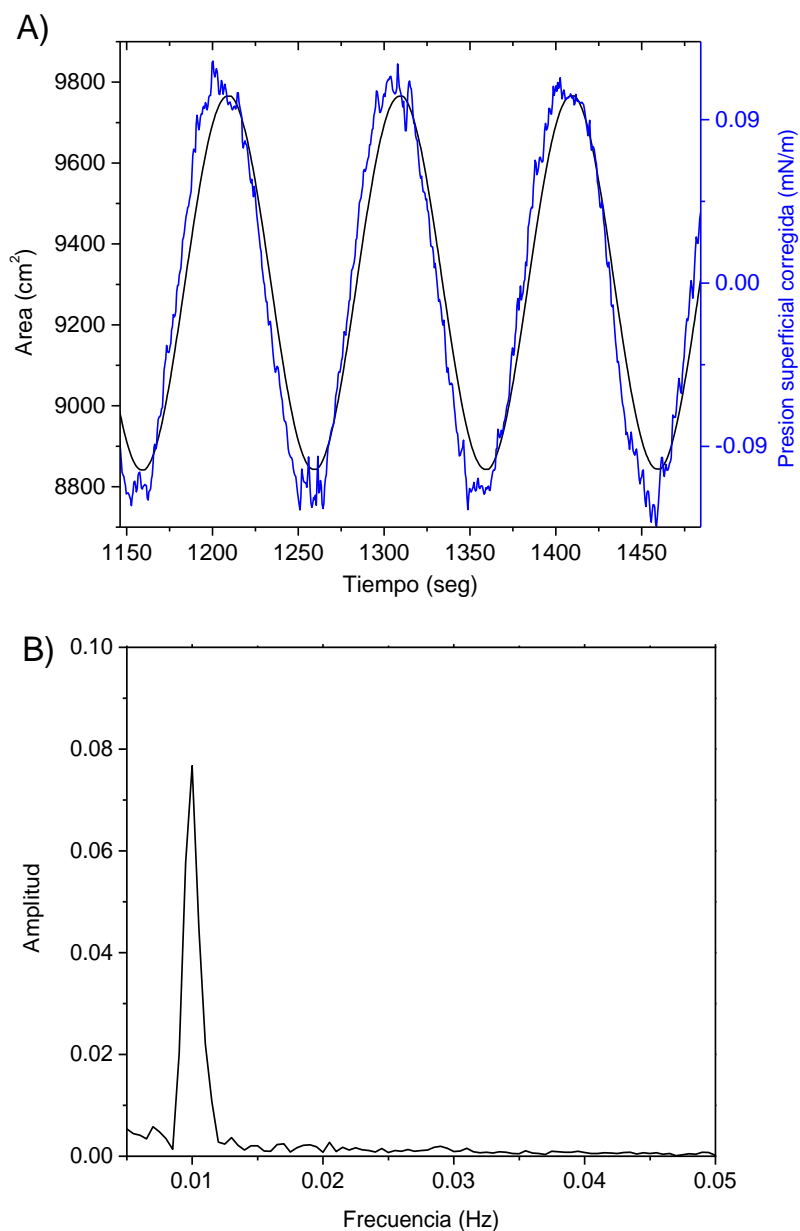


Figura 183. A) Cambio de área (negro) y la respuesta del sistema (azul) en función del tiempo cuando se aplica una perturbación oscilatoria sinusoidal B) Análisis FFT de la respuesta del sistema.

Para concentraciones de surfactante menores de 10 mM y en ausencia de sales añadidas, no existe evidencia de micelas del tipo gusano y por lo tanto la viscosidad de la solución no afecta significativamente la velocidad de propagación de las ondas superficiales. Considerando lo expuesto es necesario un análisis más profundo para explicar el valor negativo del módulo de viscosidad a frecuencias bajas y el alto valor de

módulo de relajación en comparación con las esperadas para un mecanismo de difusión simple. Para ello se llevó a cabo un estudio sistemático sobre un rango de concentraciones de surfactante G12-2-12 entre 1×10^{-7} y 0,1 M para varias frecuencias de oscilación.

La Figura 184 muestra los módulos de relajación ($|G|$) en función de la concentración de surfactante cuando la superficie es deformada por una barrera oscilatoria en el rango de frecuencias entre 10 mHz y 100 mHz. De este gráfico surgen dos características importantes: a) los módulos de relajación son un orden de magnitud superior a los predichos por el modelo difusivo, b) solamente a concentraciones de surfactante superiores a la CMC los valores obtenidos para el módulo de relajación coinciden con los obtenidos a partir del modelo de difusión pura.

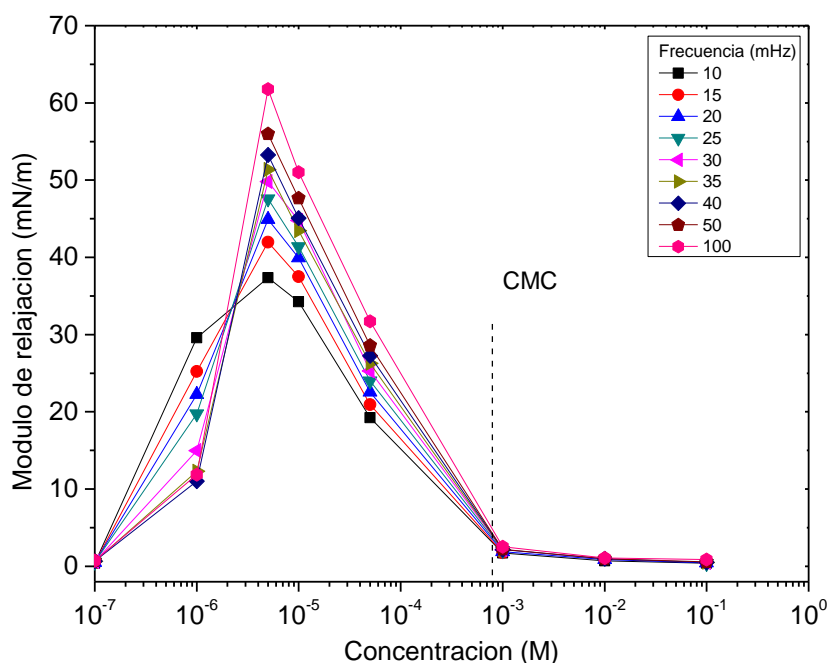


Figura 184. Módulos de relajación ($|G|$) representado frente a la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 100 MHz.

Un comportamiento interesante se observa en todos los experimentos: para frecuencias por debajo de 100 mHz el sistema responde con una "viscosidad negativa". Es importante señalar que el modelo de difusión pura para una sola especie no predice valores de viscosidad negativos, excepto en el caso de que $(d\Gamma / dC)_{eq}$ sea negativo, lo que implicaría la presencia de una transición de fase en la monocapa durante la perturbación.

La interacción electrostática de las moléculas de surfactante con sus contraiones y entre ellas mismas, desempeña un papel muy importante en el comportamiento micelar e interfacial. Un aumento en la concentración de sal produce una menor disociación del

surfactante, favoreciendo la micelización y disminuyendo la repulsión intermolecular. Para determinar si la respuesta interfacial posee naturaleza electrostática se realizaron experiencias en soluciones con KBr agregado. La Figura 185 muestra los módulos de relajación ($|G|$) graficados en función de la concentración de G12-2-12 en presencia de 25 mM de KBr cuando la superficie se somete a ciclos de sinusoidales de compresión/expansión en el rango de frecuencias entre 25 y 250 mHz.

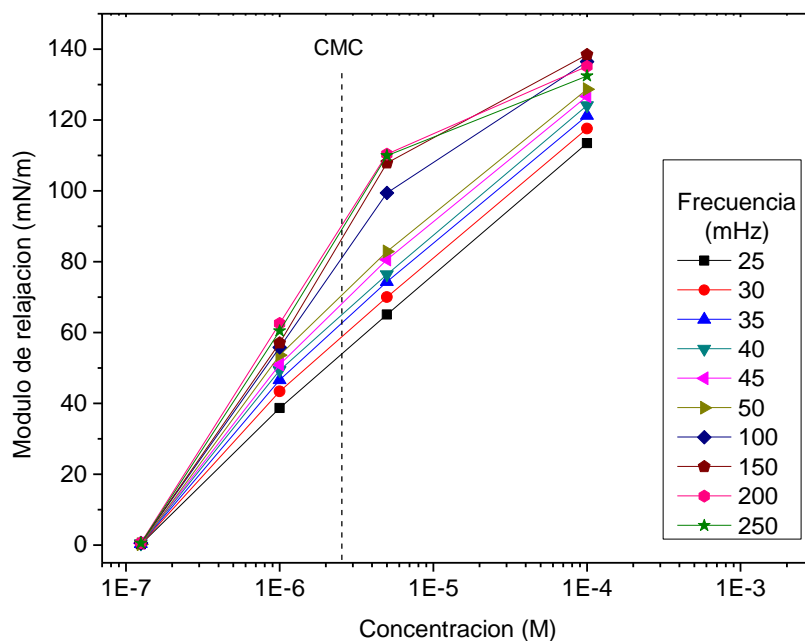


Figura 185. Módulos de relajación ($|G|$) representado frente a la concentración de surfactante en presencia de 25mM de KBr en un rango de frecuencias de 25-250 MHz.

Se observa que los módulos de relajación aumentan con la concentración de surfactante, incluso más allá de la CMC del surfactante. El valor máximo de los módulos de relajación en presencia de sal es dos veces más grande que el valor obtenido para el sistema en ausencia de sal. Es importante remarcar que no se encontraron valores de viscosidad "negativa" en estos experimentos indicando que las relajaciones interfaciales poseen una naturaleza electrostática. Considerando que en estas condiciones no se observa un retraso de la respuesta el módulo de relajación está constituido fundamentalmente por la contribución elástica (módulo elástico, G'). Esto indica que las moléculas de surfactante son capaces de almacenar energía de manera elástica, probablemente reduciendo la distancia intermolecular entre las cabezas polares en comparación al sistema sin sal. Conociendo que los procesos interfaciales para este surfactante son de naturaleza electrostática resulta interesante hallar la causa de la aparente viscoelasticidad negativa a concentraciones bajas de surfactante. Para encontrar los procesos involucrados en la

relajación interfacial se realizaron experimentos de compresión y expansión súbita de barreras.

III.11.4. Experimentos de compresión/expansión súbita de barreras.

El número de procesos de relajación no puede ser conocido de antemano, sin embargo es sabido que a tiempos largos (mayores que 0,2 segundos) la relajación hacia el equilibrio es exponencial,²⁵⁰ por lo que los experimentos de compresión súbita de barrera resultan fundamentales para determinar el número de procesos y el tiempo característico de dichos procesos. La Figura 186 muestra el cambio repentino en el área y la respuesta del sistema a la compresión para $[G12-2-12] = 1 \text{ mM}$, una compresión de $A/A_0 = 0,1$ con una velocidad de compresión de 200 mm/min. En estas condiciones, la curva de relajación no muestra ningún escalón o estructura notable que lleve a creer que la monocapa haya colapsado durante la compresión. Esta misma experiencia se realizó para un rango de concentraciones entre $5 \times 10^{-6} \text{ M}$ y $1 \times 10^{-3} \text{ M}$.

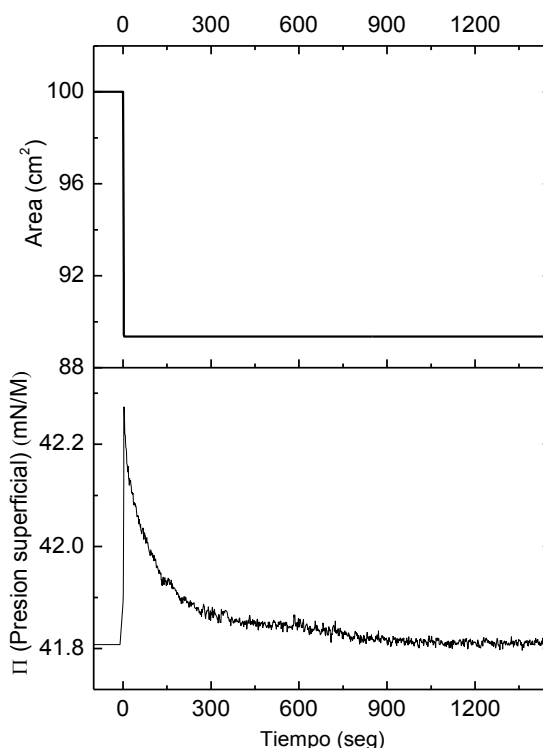


Figura 186. Compresión de 200 mm/min con $A/A_0 = 0,1$ y la subsecuente relajación interfaz para $[G12-2-12] = 1 \text{ mM}$.

Cada curva de relajación obtenida fue analizada mediante la transformación inversa de Laplace con el algoritmo CONTIN para obtener el espectro de relajación correspondiente de cada relajación, los cuales se muestran en la Figura 187. A bajas concentraciones de surfactante ($5 \times 10^{-6} \text{ M}$) se observa un único proceso de relajación con

un tiempo característico de 9 segundos. A medida que aumenta la concentración de surfactante (entre 1×10^{-5} y 1×10^{-4} M) el número de procesos de relajación se incrementa, con tiempos característicos de 3, 20 y 210 segundos. Cuando la concentración supera los 1×10^{-4} M solo se observan dos procesos de relajación de 3 y 30 segundos.

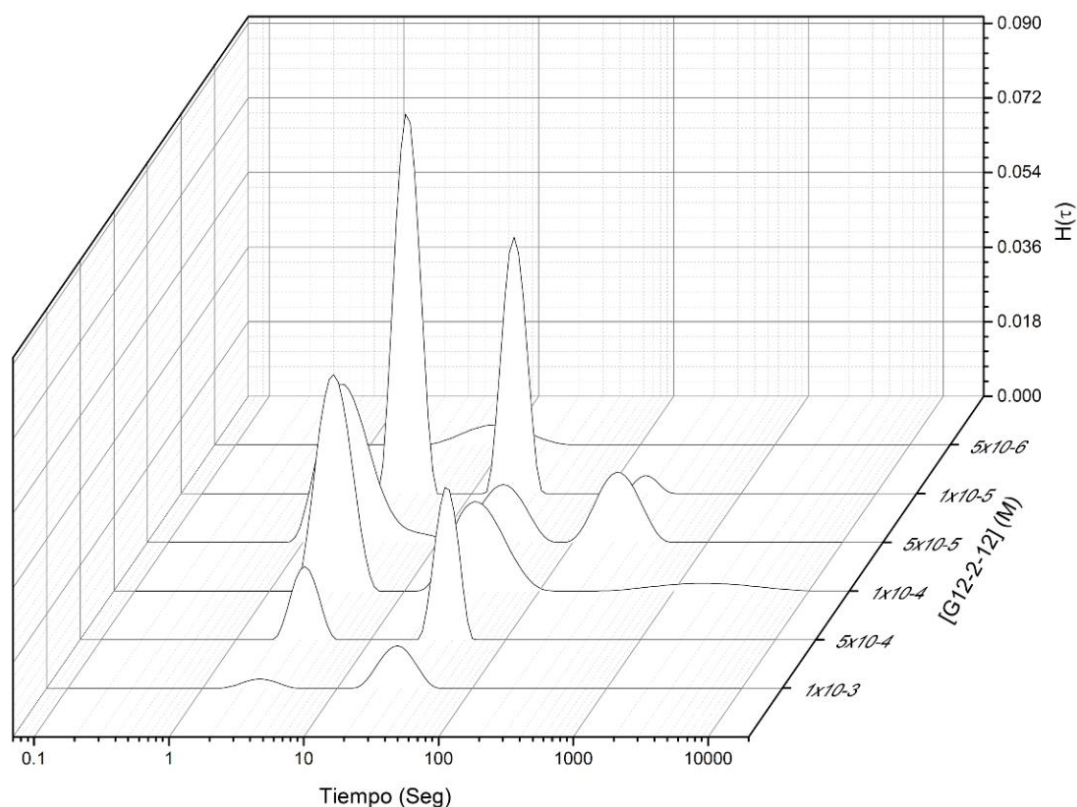


Figura 187. Espectros de frecuencias obtenidos utilizando la transformada inversa de Laplace.

Haciendo uso de las Ecuaciones 55 y 56 es posible obtener el módulo elástico (G'), el módulo de viscosidad (G'') y el módulo de relajación ($|G|$) que se muestran en las Figuras 188, 189 y 190, respectivamente.

Al comparar los resultados obtenidos utilizando $H(\tau)$ con los obtenidos por VdT es posible observar que a bajas frecuencias, el comportamiento de $|G|$ obtenido por $H(\tau)$ coincide con el modelo difusivo lo que es esperable pues a bajas frecuencias el sistema tiene el tiempo suficiente para relajarse a través de los mecanismos necesarios. Sin embargo, a medida que aumenta frecuencia los valores de $|G|$, G' y G'' son mayores que los esperado por el modelo difusivo y a su vez presentan un comportamiento atípico con la concentración de surfactante.

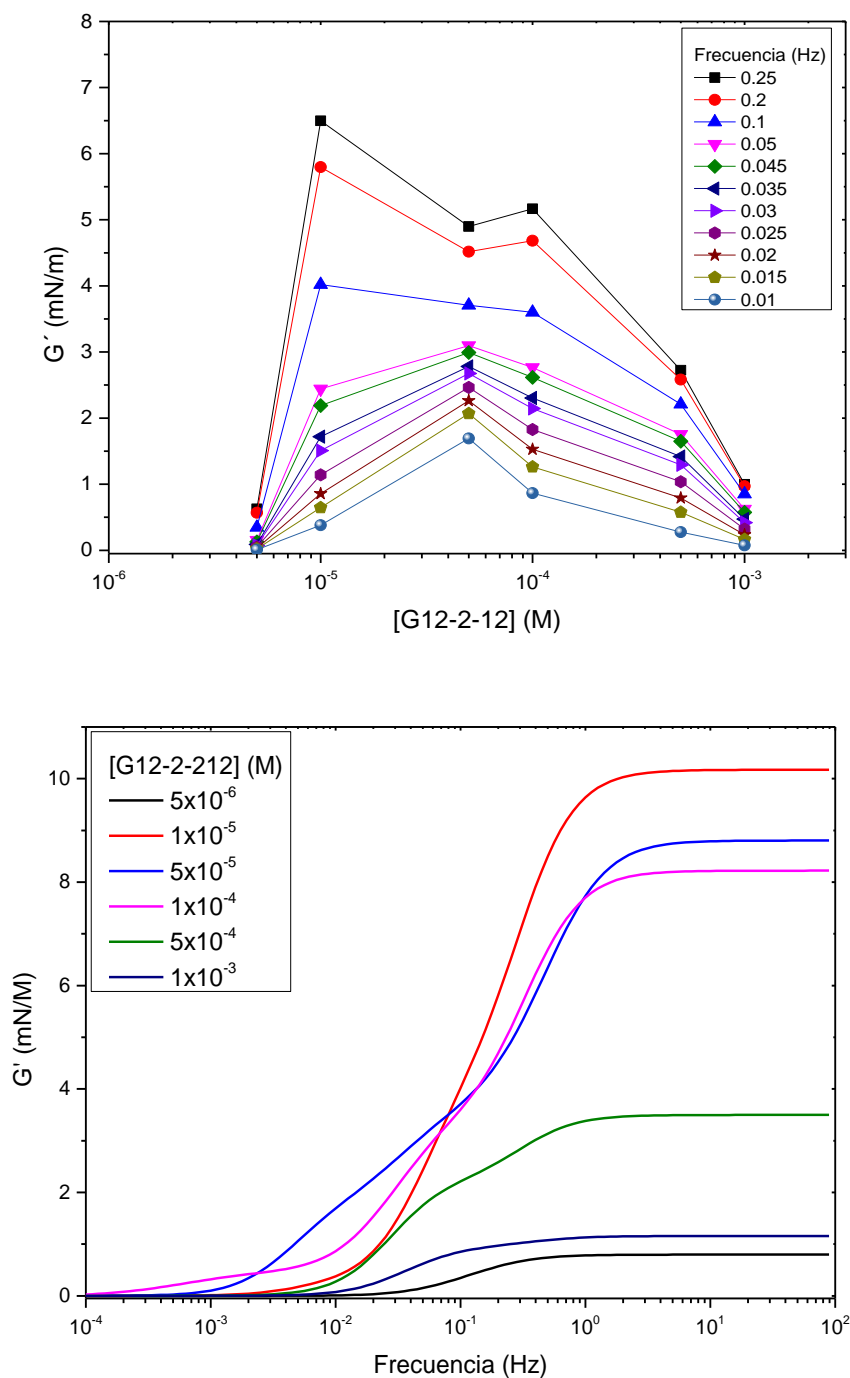


Figura 188. Módulos elásticos (G') representados frente a (A) la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 250 MHz (B) la frecuencia de excitación a las concentraciones estudiadas.

Por su parte la frecuencia a la cual la componente viscosa deja de contribuir al módulo es notoriamente más compleja para el sistema real en comparación al modelo difusivo. El modelo predice una única frecuencia ubicada a 100 mHz mientras que el sistema real presenta múltiples frecuencias que dependen de la concentración de surfactante. Para concentraciones de surfactante bajas (6×10^{-6} M) el valor se halla en 125

mHz creciendo a medida que la concentración de surfactante aumenta hasta alcanzar un valor de 500 mHz a 5×10^{-5} M para luego disminuir a 35 mHz cuando la concentración es de 1×10^{-3} M. Esto es indicativo de que existe una cooperatividad entre las moléculas de surfactante para abandonar la superficie, posiblemente formando clústeres de moléculas para escapar de la interfaz.

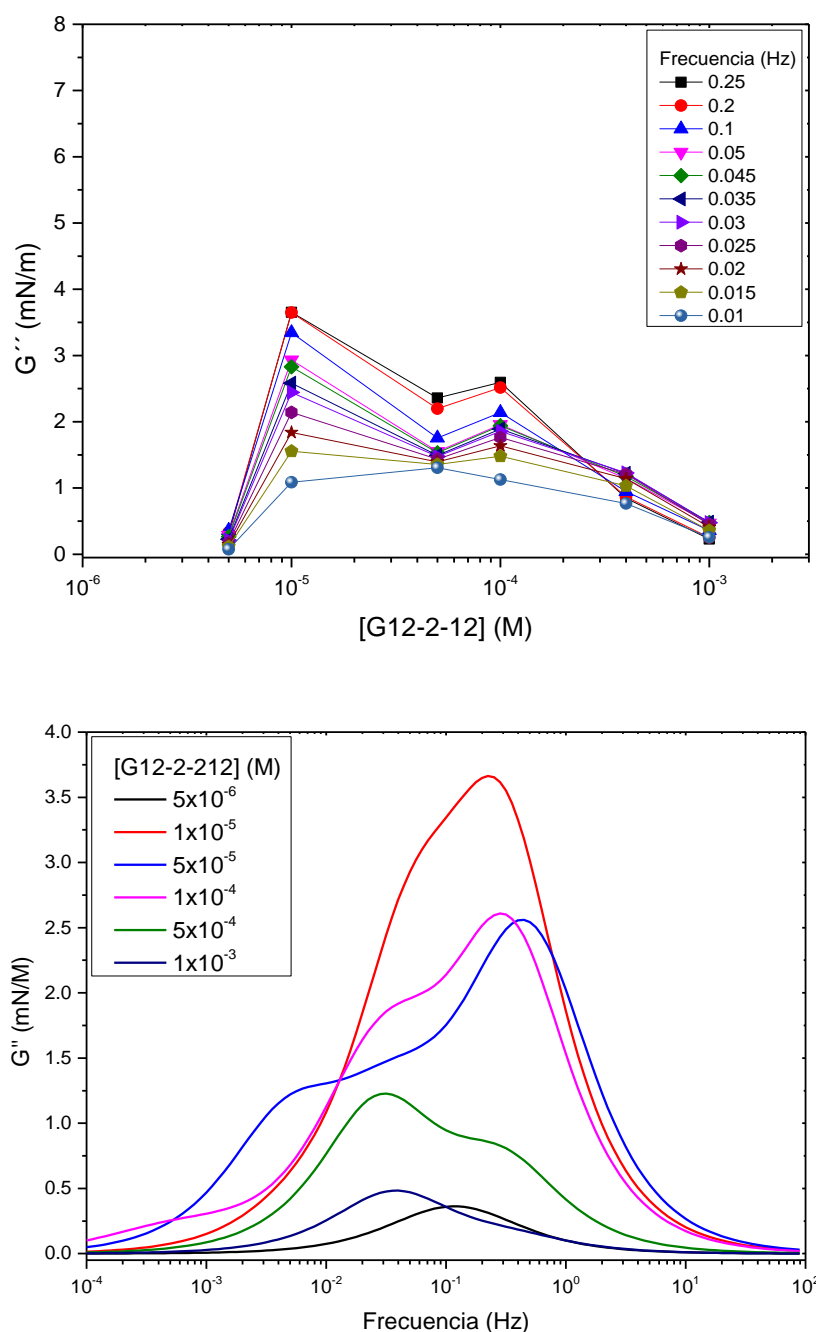


Figura 189. Módulos de viscosidad (G'') representados frente a (A) la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 250 MHz (B) la frecuencia de excitación a las concentraciones estudiadas.

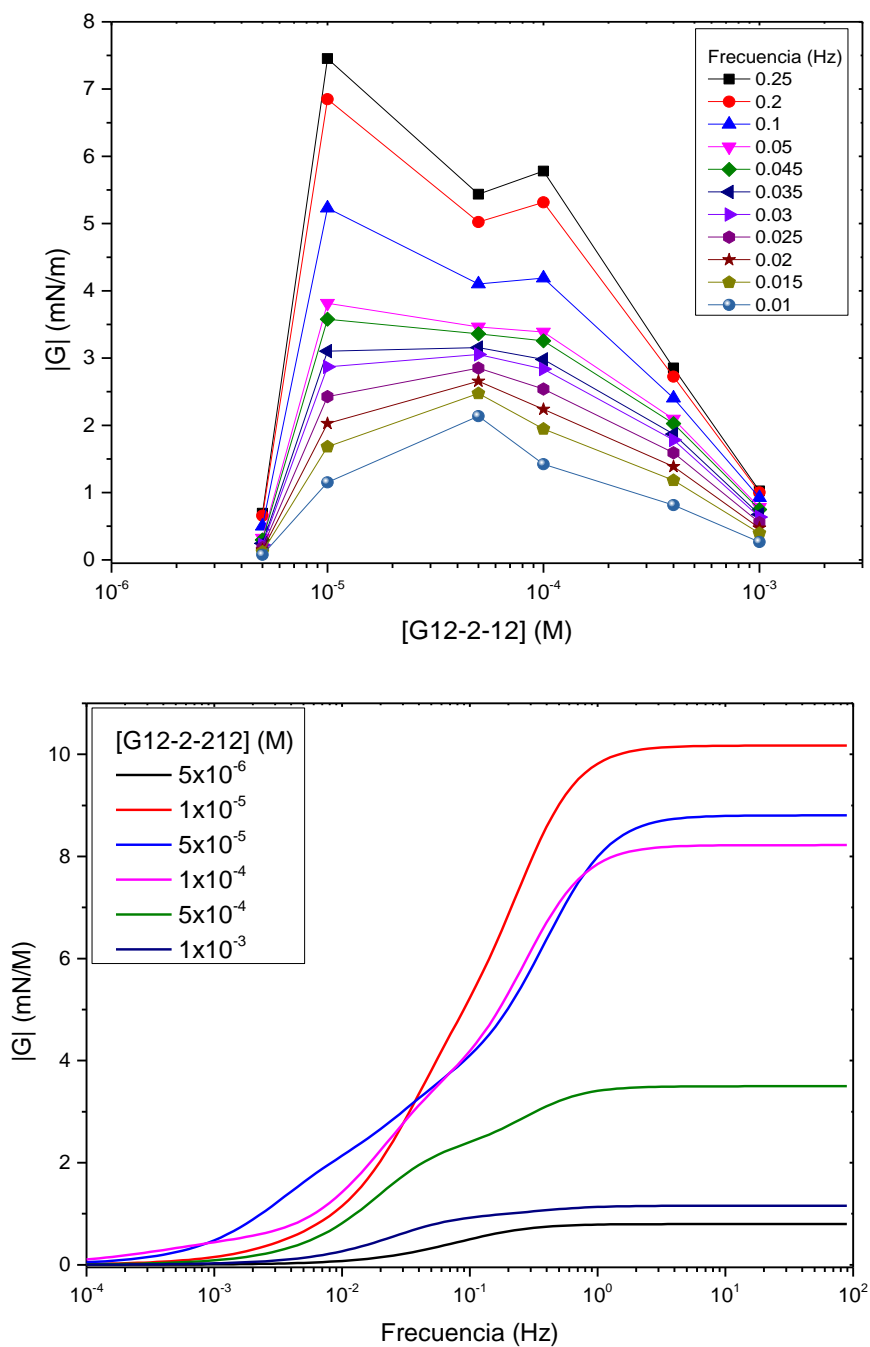


Figura 190. Módulos de relajación ($|G|$) representados frente a (A) la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 250 MHz (B) la frecuencia de excitación a las concentraciones estudiadas.

Se realizó el mismo análisis para una expansión súbita buscando determinar si los procesos que llevan a las moléculas de surfactante desde la superficie al seno de la solución son los mismos que aquellos encargados de transportar las moléculas desde la

solución a la superficie. A modo de ejemplo el resultado obtenido para $[G12-2-12] = 1 \text{ mM}$ se puede observar en la Figura 191.

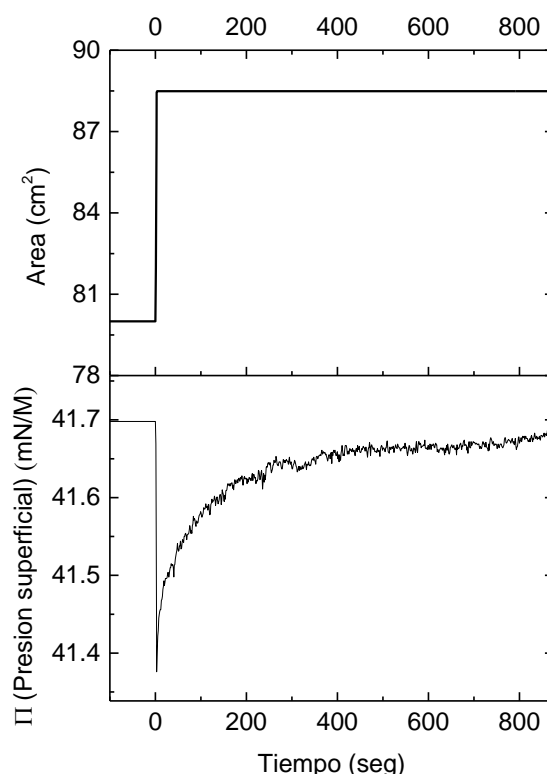


Figura 191. Expansión de 200 mm/min con $A/A_0 = 0,1$ y la subsecuente relajación interfaz para $[G12-2-12] = 1 \text{ mM}$.

Mientras la compresión súbita a bajas concentraciones de surfactante ($5 \times 10^{-6} \text{ M}$) presenta un único proceso con un tiempo característico de 9 segundos, la expansión súbita presenta dos procesos con tiempos característicos de 8 y 900 segundos. A medida que aumenta la concentración de surfactante (entre 1×10^{-5} y $1 \times 10^{-3} \text{ M}$) el número de procesos de relajación se incrementa, con tiempos característicos de 3, 60 y 2500 segundos.

Nuevamente haciendo uso de las Ecuaciones 55 y 56 es posible obtener el modulo elástico (G'), el módulo de viscosidad (G'') y el módulo de relajación ($|G|$) que se muestran en las Figuras 193, 194 y 195 respectivamente.

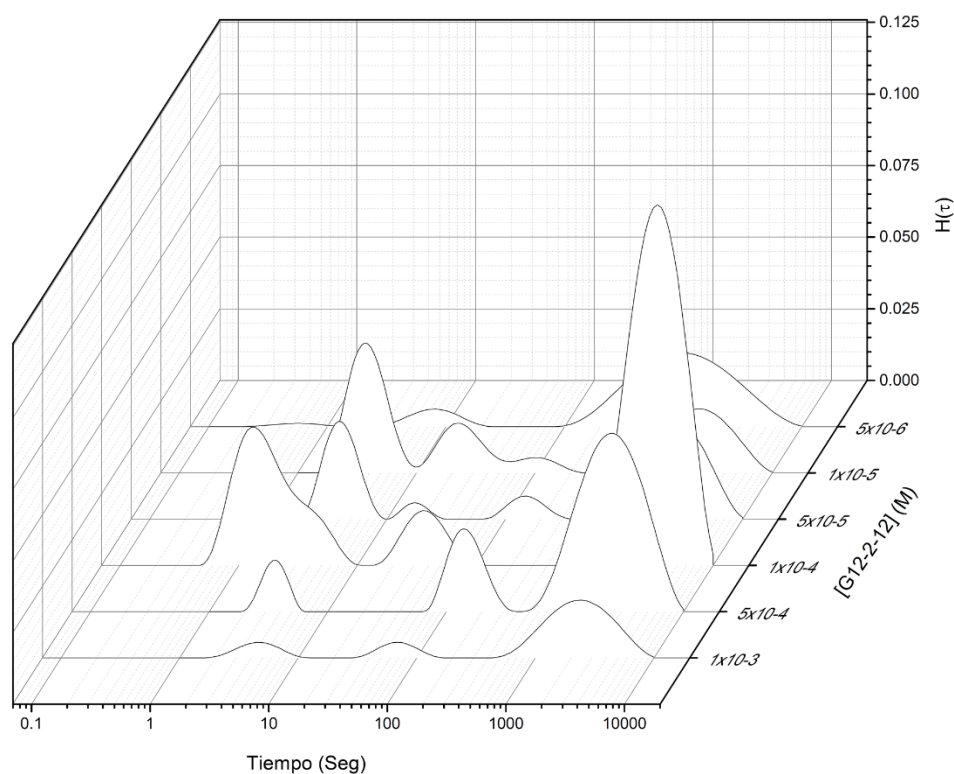


Figura 192. Espectros de frecuencias obtenidos utilizando la transformada inversa de Laplace.

Los resultados obtenidos utilizando $H(\tau)$ son completamente distintos a los esperados según el modelo VdT en todas las frecuencias estudiadas. En la expansión súbita, el aumento de la frecuencia no muestra grandes cambios en los valores de $|G|$, G' y G'' . Sin embargo estos parámetros son afectados por la concentración de surfactante mostrando un máximo en $[G12-2-12] = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$ para luego disminuir con la concentración. Este comportamiento junto con los largos tiempos de relajación superficial nos permite proponer que el proceso de difusión hacia la superficie se halla bloqueado, muy probablemente por una repulsión electrostática intermolecular (conocida como barrera electrostática) entre los surfactantes de la interfaz y los surfactantes difundiendo. Lo que da lugar a una migración hacia la superficie a través de procesos alternativos con tiempos característicos más largos.

Cuando se realiza la comparación entre los resultados obtenidos por oscilación de barreras y aquellos obtenidos por expansión/compresión súbita de barreras es posible entender que la aparente viscosidad negativa tiene su origen en los rápidos procesos de relajación ($t < 10$ segundos).

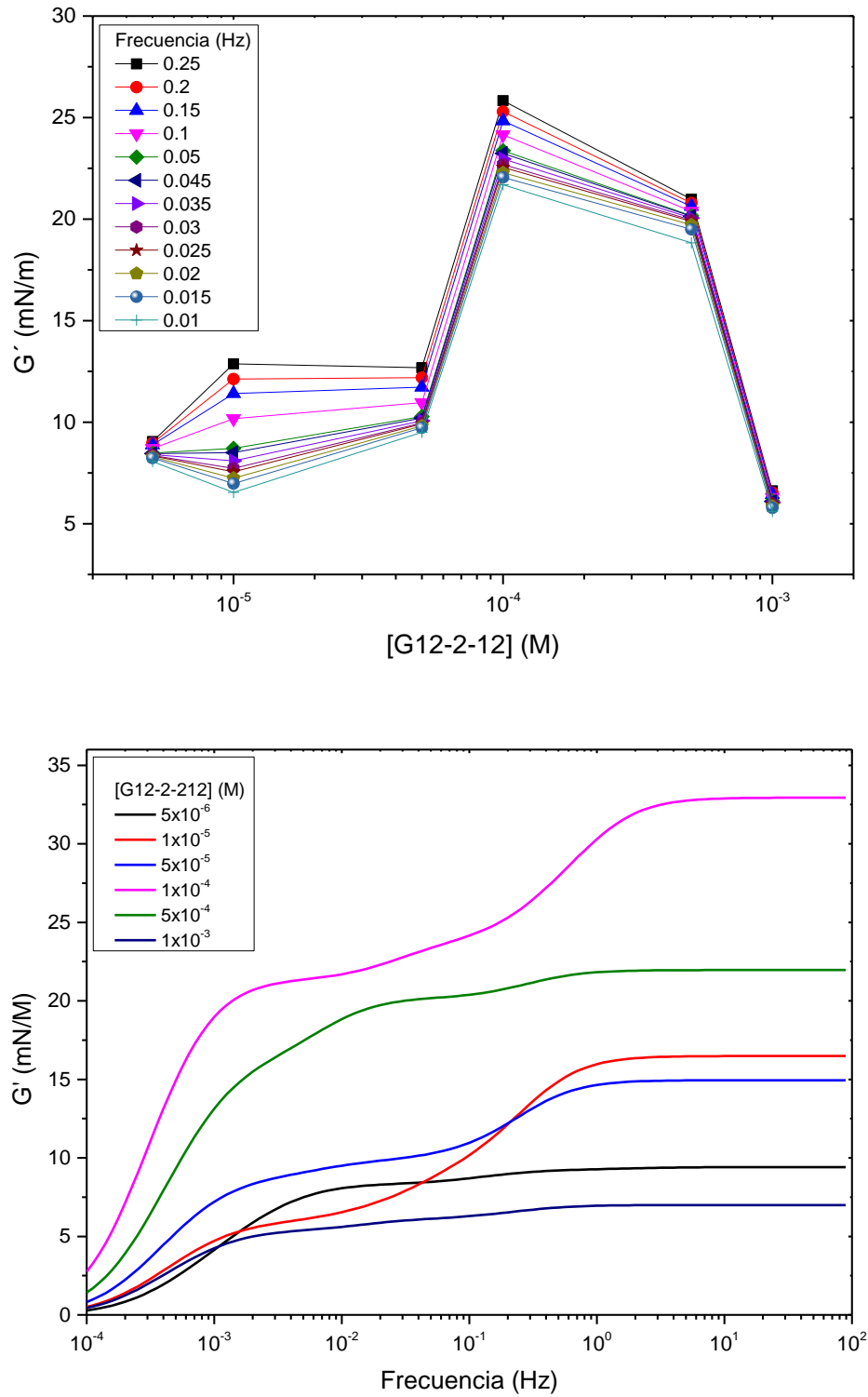


Figura 193. Módulos elásticos (G') representados frente a (A) la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 250 MHz (B) la frecuencia de excitación a las concentraciones estudiadas.

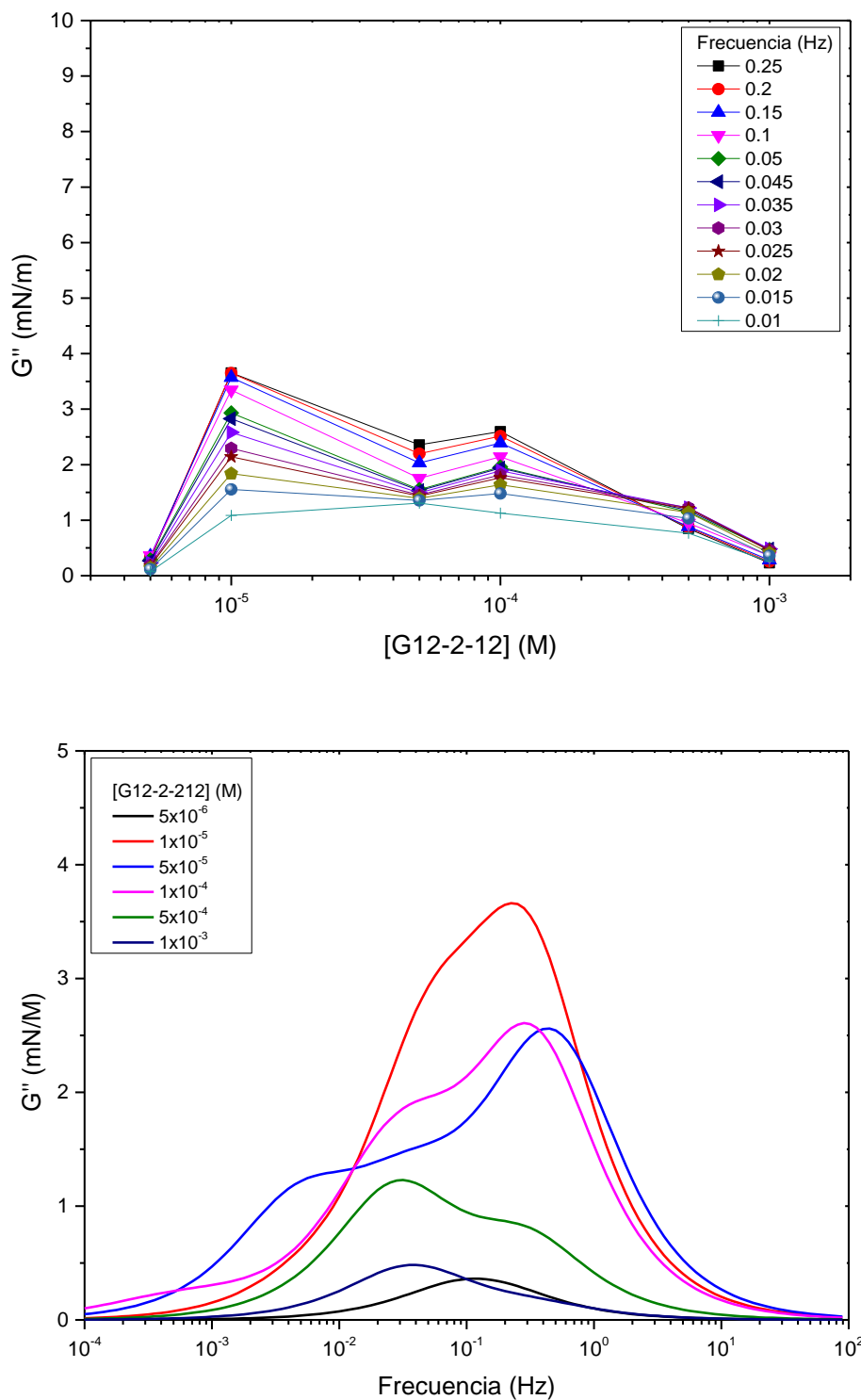


Figura 194. Módulos de viscosidad (G'') representados frente a (A) la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 250 MHz (B) la frecuencia de excitación a las concentraciones estudiadas.

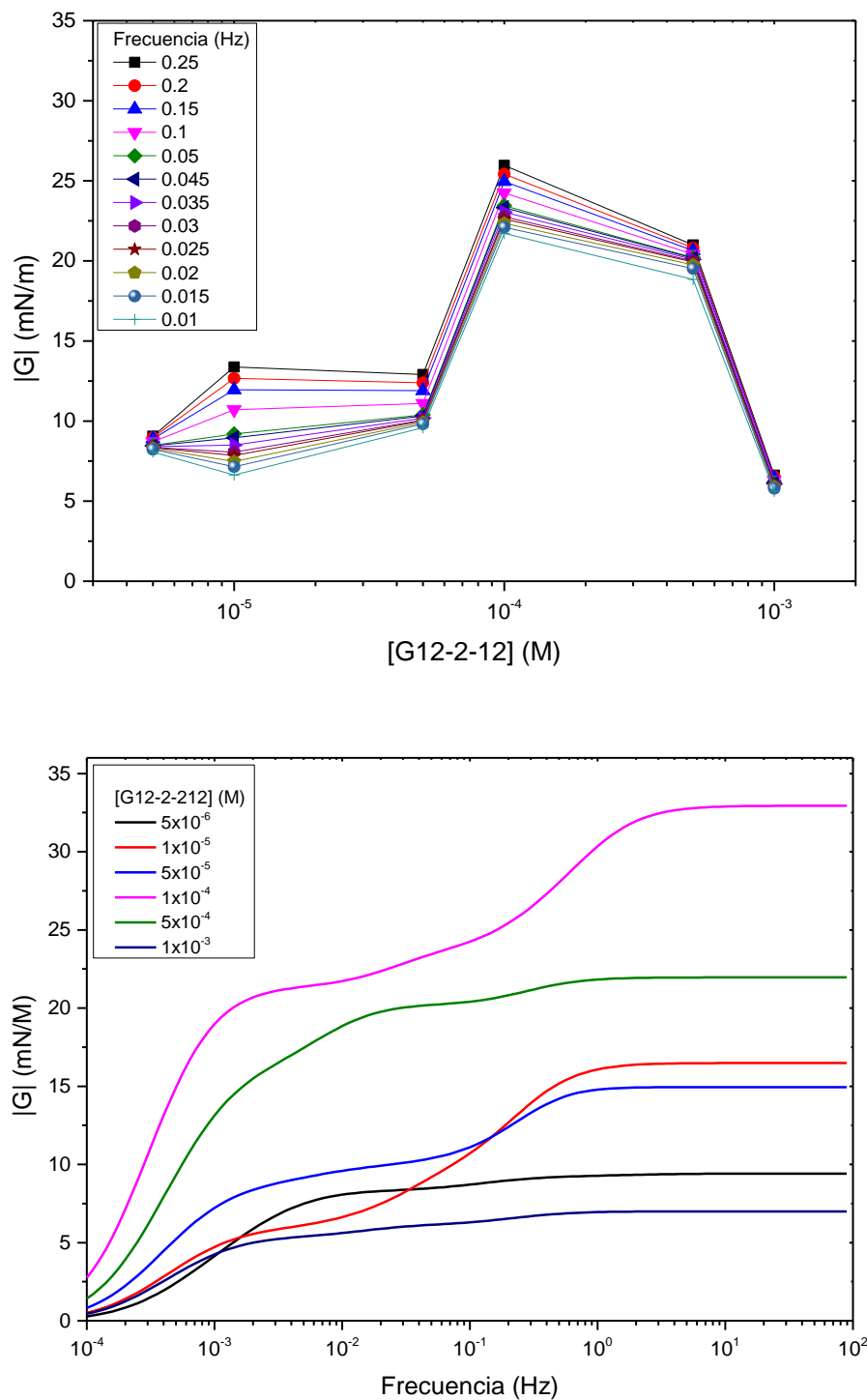


Figura 195. Módulos de relajación ($|G|$) representados frente a (A) la concentración de surfactante en un rango de frecuencias entre 10 MHz y 250 MHz (B) la frecuencia de excitación a las concentraciones estudiadas.

Una mirada más cercana en la respuesta de los sistemas a la oscilación de las barreras muestra que durante el cambio de dirección de la barrera tiene lugar una pequeña relajación. En estas condiciones, es claro que el sistema no ha alcanzado el estado

estacionario y por lo tanto se comporta como una compresión continua con una tasa constante de deformación, lo que lleva a la relajación superficial durante cada cambio de dirección de las barreras. El resultado global es una viscosidad aparente negativa para bajas frecuencias. Cuando se utilizan frecuencias estacionarias altas (mayores a 100 mHz), la perturbación del sistema es más rápida que los procesos de relajación y se alcanza el estado estacionario.

III.12. Estudio de las micelas directas de G12-2-12 por Dispersión Estática de Luz (SLS).

Habiendo caracterizado el comportamiento interfacial del surfactante G12-2-12 y conociendo el impacto que tiene la estructura de las micelas de Gemini en los procesos de relajación interfacial se decidió caracterizar el comportamiento del mismo en el seno de la solución. Es sabido que el surfactante Gemini en determinadas concentraciones forma micelas del tipo “gusano”. Estas micelas se entrelazan produciendo un aumento en la viscosidad de la solución. En este contexto existe poca información del número de monómeros de surfactante que forman dichas micelas y su comportamiento en presencia de sal, especialmente en las regiones donde se observa un cambio en la viscosidad de la solución.

Se realizaron medidas de SLS de las soluciones de G12-2-12 en concentraciones que van desde 2×10^{-5} M hasta 0,012 M en los ángulos 40° , 60° , 80° , 90° , 100° , 120° . Para obtener el número de monómeros que forman las micelas de surfactante G12-2-12 se analizaron los datos según el modelo de Zimm²⁵⁸⁻²⁶⁰ y los resultados se muestran en la Figura 196 donde se presenta el gráfico de Zimm correspondiente. Se puede observar en dicho gráficos que cuando aumenta la concentración de surfactante las rectas se desvían de la linealidad. Esto significa que las micelas poseen una fuerte interacción entre sí y el cambio en la pendiente corresponde a un cambio en la forma micelar. Utilizando las concentraciones más diluidas se obtiene la ordenada al origen con un valor de $6,088 \times 10^{-6}$ l/g que corresponde con un agregado de 267 monómeros de surfactante G12-2-12, el cual es un valor esperable para micelas en medio acuoso.

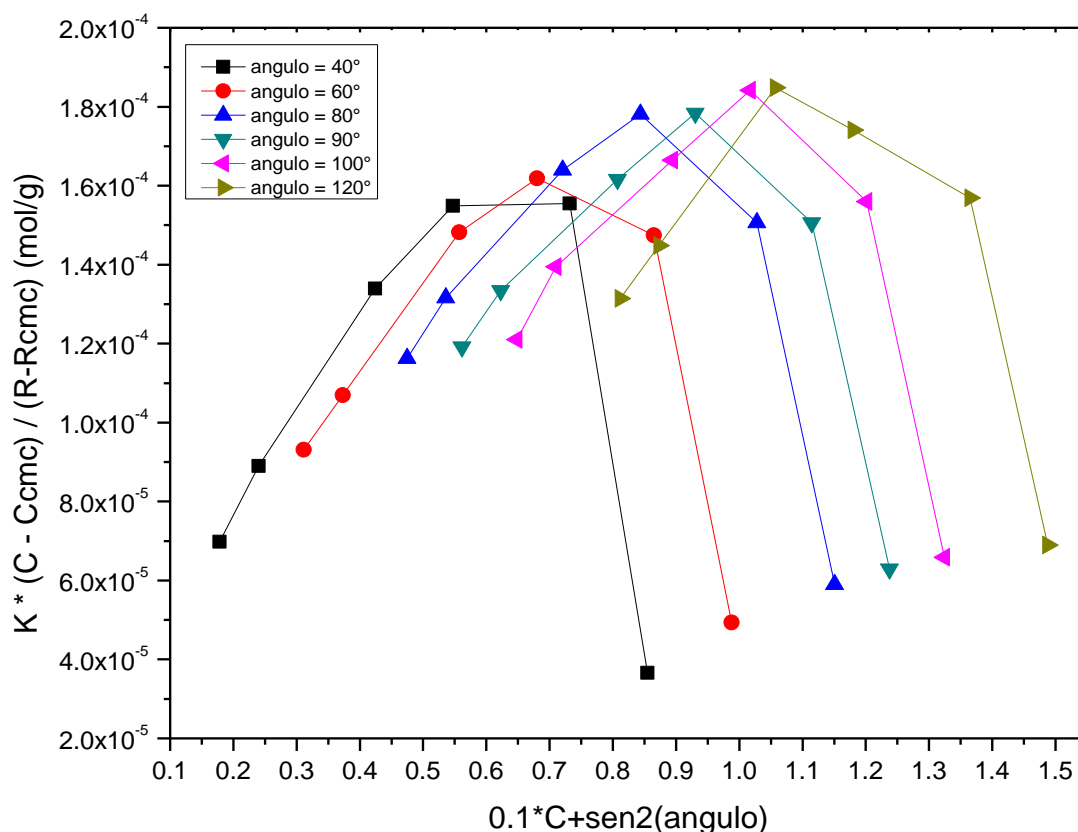


Figura 196. Diagrama de Zimm para el surfactante G12-2-12 en agua.

También se realizaron medidas de SLS de las soluciones de G12-2-12 con 25mM de KBr en concentraciones que van desde 4×10^{-4} M hasta 0,012 M en los ángulos 40°, 60°, 80°, 90°, 100°, 120° el cual se muestra en la Figura 197. La doble extrapolación a ángulo cero y concentración cero arroja un valor de $3,13 \times 10^{-8}$ 1/g que corresponde con un agregado de más de 52000 monómeros de surfactante G12-2-12 indicando que en las concentraciones de surfactantes estudiadas las micelas predominantes son micelas tipo gusano.

El enorme aumento en la cantidad de monómeros en la micela puede deberse a la interacción del ion bromuro con las cabezas polares del surfactante provocando que resulte más fácil empaquetarse en estructuras de orden superior como son las micelas del tipo gusano.

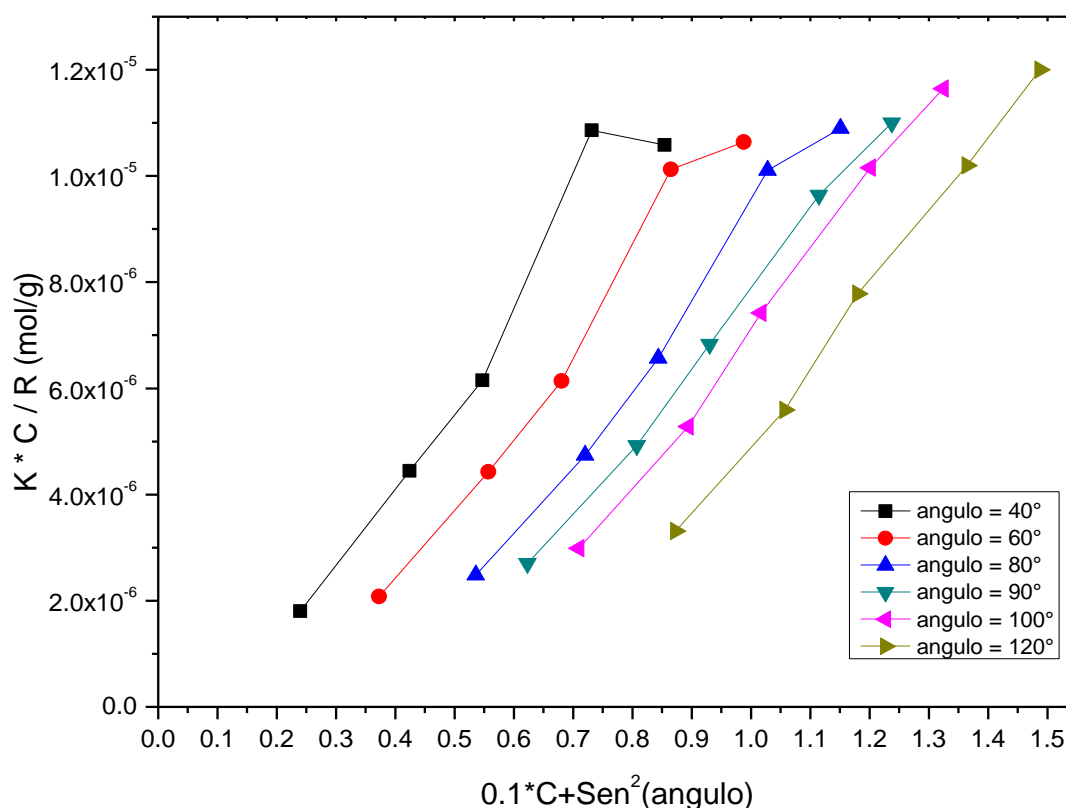


Figura 197. Diagrama de Zimm para el surfactante G12-2-12 en presencia de 25mM de KBr.

III.13. Aplicación de micelas directas de Gemini en la eliminación contaminantes

Los hidrocarburos aromáticos policíclicos son contaminantes ubicuos formados por la pirolisis natural o antropogénica de materia orgánica (industria química, combustibles fósiles e incendios forestales). Son fuertemente absorbidos por el suelo y los sedimentos permaneciendo por largos periodos de tiempo lo que disminuye su biodisponibilidad para la degradación. La alta toxicidad y la baja solubilidad de estos compuestos ha motivado el desarrollo de varias tecnologías para la remediación ambiental.⁴⁴⁻⁴⁶ La remediación mejorada por surfactante (surfactant-enhanced remediation, SER) realizada *in situ* es una de las técnicas más prominentes en la remoción de sustancias, la cual consiste en la utilización de soluciones de surfactantes por encima de la CMC para mejorar la solubilidad de los contaminantes en agua. En los últimos años han comenzado a utilizarse los surfactantes Gemini en la mejora de solubilidad de polifenoles,³⁰⁴ naftaleno y pireno,³⁰⁵ fenantreno y fluoreno⁷⁴, haciendo uso de la inusualmente alta viscosidad de las soluciones concentradas del surfactante Gemini en agua y de la insolubilidad del mismo en solventes orgánicos.

Para aprovechar las características únicas del surfactante G12-2-12 se decidió probar con un sistema modelo de eliminación de impurezas en solventes apolares. En particular resulta atractiva la idea de eliminar impurezas de un solvente orgánico con el simple contacto con una fase acuosa fácilmente removible debido a sus características mecánicas. Esta solubilización permite determinar si es viable su uso en la remoción. Como sistema modelo se eligió antraceno disuelto en heptano como impureza.

Se realizó una curva de calibrado de antraceno en heptano utilizando la técnica de fluorescencia. Se eligieron concentraciones por debajo de 1×10^{-5} M de antraceno debido a que para obtener una correcta medida de fluorescencia la absorbancia de la molécula fluorescente debe ser menor a 0,1. Los espectros de emisión de cada solución de antraceno excitando a 375 nm en heptano se muestran en la Figura 198.

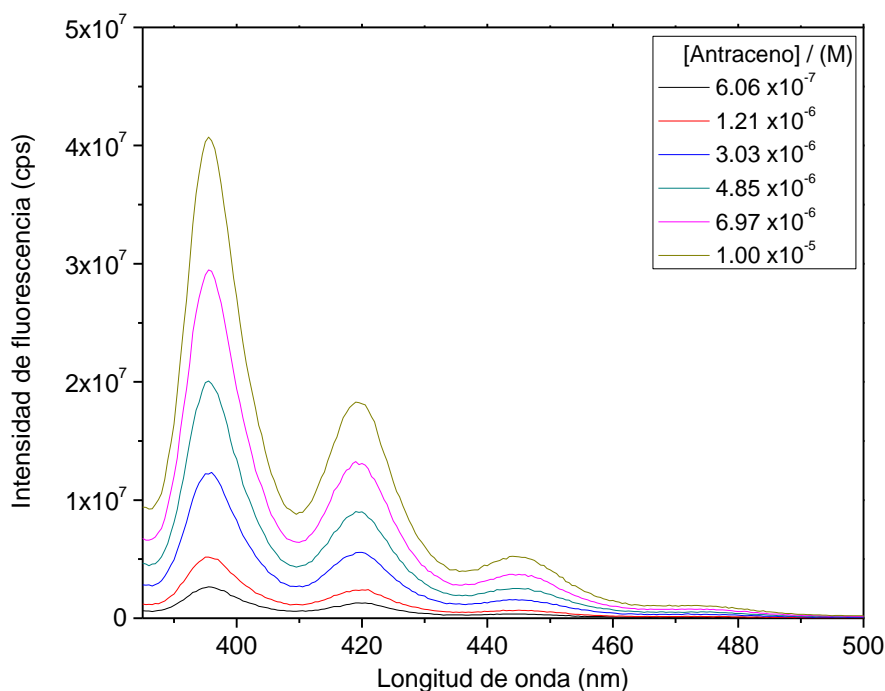


Figura 198. Espectros de emisión de antraceno en heptano.

La curva de calibrado de la emisión de antraceno en heptano a 395,5 nm se muestra en la Figura 199. La ecuación de la recta resultó $Y = 4,097 \times 10^{12} \cdot X + 1,689 \times 10^5$ con un $r^2 = 0,9989$.

Para determinar la capacidad de eliminar impurezas de la solución de surfactante se colocó 1 mL de solución 0,2 M de Gemini en agua en el fondo de una celda de fluorescencia y sobre esta, 2 mL de solución $1,1 \times 10^{-5}$ M de antraceno en heptano de

manera tal que el haz de luz del fluorómetro pasara únicamente por la región con solución de heptano. Una vez puestas en contacto se tomó un espectro a intervalos regulares de tiempo. Finalmente se dejó reposar la muestra durante varias horas y se volvió a tomar un espectro.

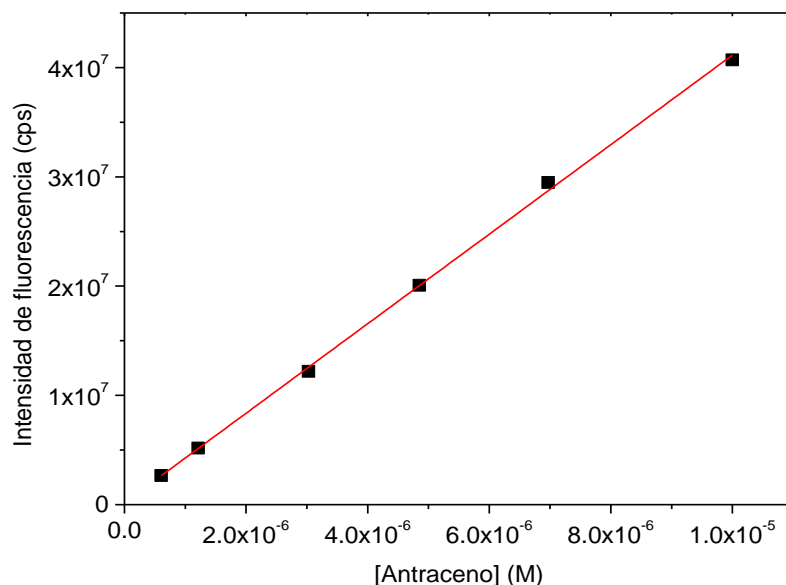


Figura 199. Curva de calibrado por fluorescencia de antraceno en heptano.

Los espectros obtenidos a cada intervalo de tiempo se muestran en la Figura 200, donde se puede apreciar una marcada disminución de la intensidad de fluorescencia.

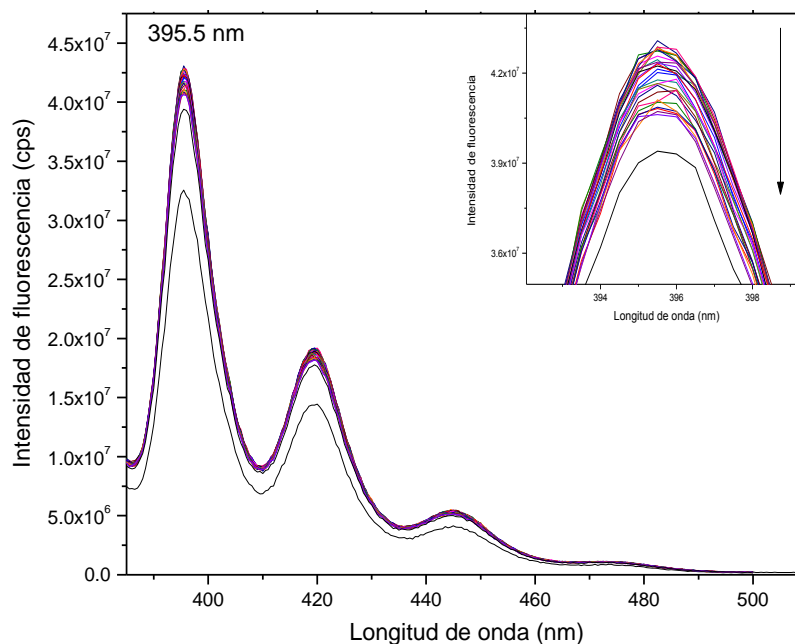


Figura 200. Espectros antraceno en heptano durante la experiencia de contacto con solución acuosa de G12-2-12. La Figura insertada muestra una ampliación del pico de 395,5nm.

Considerando que el surfactante G12-2-12 resulta insoluble en heptano y que no existe agitación en el sistema la disminución de la intensidad de emisión puede atribuirse a la libre difusión del antraceno desde la fase orgánica a la fase acuosa donde es retenido en el interior de las micelas tipo “gusano”.

La Figura 201 representa la concentración de antraceno en heptano en función del tiempo donde se observa claramente una disminución lineal de la concentración del compuesto aromático con el transcurso del tiempo. Transcurridas 9 horas en contacto la concentración de la impureza disminuyó un 24%.

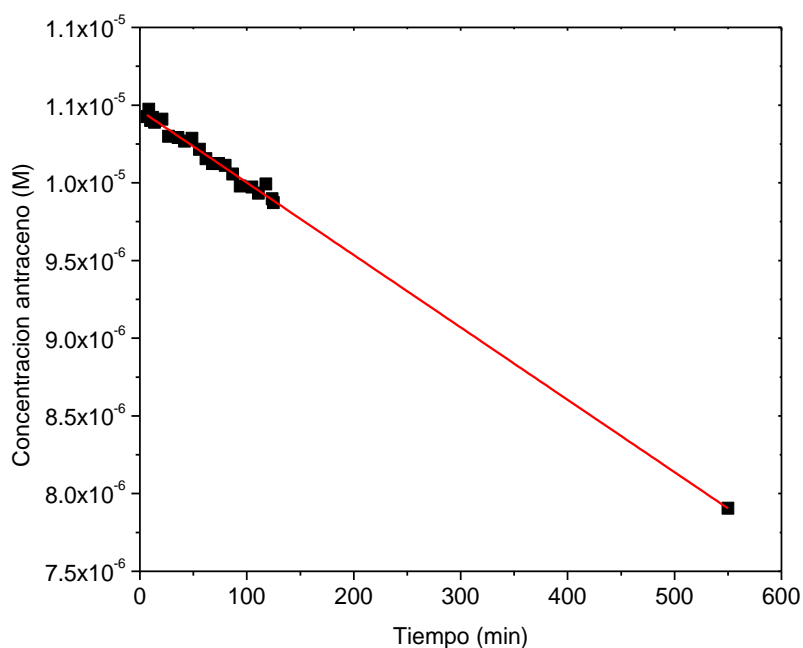


Figura 201. Concentración de antraceno en heptano en función del tiempo de contacto con solución acuosa de G12-2-12.

Debido a que la solubilidad del antraceno en heptano es de 0,011 M y en agua de 1×10^{-7} M resultaría muy difícil en apariencia extraer el antraceno utilizando una solución acuosa, sin embargo estos resultados indican que el sistema G12-2-12/agua en contacto con una fase hidrocarbonada resulta prometedor para su utilización en sistemas de eliminación de impurezas a nivel de trazas en solventes orgánicos.

Capítulo IV: Conclusión

IV.1. Conclusiones

En este trabajo se ha investigado la formación de micelas inversas del surfactante G12-2-12 en solventes orgánicos. Se observó que la presencia de un cosurfactante es requerida para que estos surfactantes dicatiónicos formen sistemas autoorganizados. Se investigó la cantidad mínima necesaria de n-alcohol para formar las micelas inversas, revelando que si bien el DTAB (monómero del G12-2-12) requiere una menor cantidad de cosurfactante para formar las micelas inversas, cuando existe igual cantidad de cosurfactante el Gemini acepta mayor cantidad de agua que su monómero.

Se demostró por primera vez y de manera fehaciente, mediante la técnica de DLS, la presencia de micelas inversas de Gemini en estas soluciones. Hasta el momento la presencia de micelas se había inferido indirectamente a través de estudios con moléculas prueba y los parámetros de las micelas inversas de estos surfactantes habían sido inferidos de manera teórica. La polidispersidad de las soluciones de G12-2-12 en benceno resultó sumamente baja, constante y reproducible.

Los cosurfactantes estudiados muestran diferentes efectos sobre el surfactante Gemini:

- Las micelas obtenidas utilizando n-octanol como cosurfactante resultaron capaces de aceptar agua y mostrando un crecimiento lineal con el agregado de la misma. Esto inicialmente es evidencia de una morfología esférica.
- Las micelas obtenidas utilizando pentanol como cosurfactante resultaron capaces de aceptar agua, siendo mejores que el octanol, y mostrando un crecimiento atípico, siendo inicialmente lineal y alcanzando un plateau a W_0 de 10.

Para hallar el origen de este comportamiento se utilizó el método de dilución y técnicas no invasivas, que en conjunto revelaron como la proporción de cosurfactante en la interfaz varía con la cantidad de agua encapsulada, la ubicación de cada componente en la interfaz y su acción en la hidratación de las cabezas polares.

También se investigó el sistema haciendo uso de técnicas no invasivas utilizando la molécula prueba QB. Se detectó una interacción electrostática específica entre el surfactante Gemini y la molécula prueba QB y debido a esta interacción determinadas propiedades, como la capacidad donora de puente de hidrógeno en la interfaz no pudieron determinarse. Se observó que el surfactante Gemini presenta una CMC de un orden de magnitud menor a su monómero y que su afinidad por la molécula prueba produce que el

reparto de la misma en las micelas inversas se incrementa en varios órdenes de magnitud. A través de los cambios en los espectros de absorción de la molécula prueba y en conjunción con los datos previamente obtenidos se propuso la ubicación de los alcoholes en la interfaz micelar, ubicándose el n-octanol en la interfaz del lado no polar y el n-pentanol del lado polar. Esta disposición es la causa fundamental del comportamiento atípico del tamaño micelar al aumentar el contenido acuoso. En esta localización, la presencia del espaciador en el surfactante Gemini juega un papel fundamental ya que mantiene las cabezas polares a una distancia menor a la distancia de equilibrio termodinámico.

Se caracterizó el comportamiento reológico superficial de la interfaz agua-aire en presencia del surfactante G12-2-12. Se logró dar una respuesta satisfactoria a la aparición de una "viscoelasticidad negativa" en los experimentos de oscilación de barreras.

Por último se propuso y caracterizó la eficiencia de un sistema de remoción de impurezas basado en las propiedades mecánicas del surfactante Gemini cuando forma micelas tipo "gusano".

Apéndice

Objetivo

En el apéndice se describen las herramientas Matemáticas y Físicas utilizadas en el análisis de los experimentos de reología interfacial. El mismo es una adaptación de los capítulos 2, 3 y 4 y apéndice matemático del libro “The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior”²⁵⁵ de Nicholas W. Tschoegl.

A1. Ecuaciones Funcionales

Se dice que en la ecuación $y = \int_a^b \mathfrak{F}(g(u))$, la variable dependiente “y” es funcional de la función $g(u)$ en el intervalo (a,b) cuando “y” depende de **todos** los valores tomados por $g(u)$ en el intervalo (a,b) . Una definición alternativa dice que “y” es una funcional de la función $g(u)$ si se determina una regla tal que para cada función $g(u)$ definida en el intervalo (a,b) se puede hacer corresponder un único valor de “y”.

El argumento de una funcional es una función. Entonces, como ejemplo de una funcional, la función definida $y = \int_0^t g(u)$ tiene a la función $g(u)$ como argumento, es decir que para el intervalo entre 0 y t el valor de “y” depende de $g(u)$ y no de u. Como otro ejemplo, la ecuación diferencial $\frac{dy}{dt} = g(t)$ también define una funcional. Para una condición de contorno dada (dígase $y=0$ cuando $t=0$) el valor de “y” depende únicamente de la función $g(t)$.

La funcional no debe ser confundida con una función compuesta. Existen semejanzas superficiales, es decir una función compuesta dada $y = f(z)$ donde $z = g(x)$ se puede expresar como $y = f(g(x))$ donde aparentemente es posible hacer que el valor de y dependa de $g(x)$. Sin embargo es posible escribir una función $h(x) = f(g(x))$ y por lo tanto el valor de y únicamente depende de x a través de la función $y = h(x)$. Esto no es posible de hacer en una ecuación funcional ya que al cambiar de $f(g(x))$ a $h(x)$ el valor de y debería ser distinto (ya que al cambiar de función se altera el valor de y por depender de la función utilizada).

A2. Heaviside: La función escalón

La función escalón unitario se denota por $h(t)$ y se puede definir de la siguiente manera

$$h(t) = \begin{cases} 0, t < 0 \\ 1, t > 0 \end{cases} \quad \text{Ecuación 68}$$

El símbolo h toma del nombre de Oliver Heaviside quien utilizó la función extensivamente en su aplicación del cálculo operacional en problemas eléctricos y es a menudo referida como la función escalón unitario de Heaviside o la función de Heaviside. Esta función es una función impar

$$h(t) = -h(-t) \quad \text{Ecuación 69}$$

La función Heaviside puede generalizarse para un desplazamiento desde t a t' . Esta función se denomina función escalón unitario desplazado y se presenta de la siguiente manera de

$$h(t - t') = \begin{cases} 0, t < t' \\ 1, t > t' \end{cases} \quad \text{Ecuación 70}$$

Tanto para la función Heaviside como para la función Heaviside desplazada el punto $h(t)$, o $h(t-t')$ para la función desplazada, es un punto indeterminado que no afecta la transformada de Laplace. Esto es debido a que la función de Heaviside es considerada una función continua proveniente de la siguiente expresión

$$h(t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \arctan \frac{t}{\varepsilon} \quad \text{Ecuación 71}$$

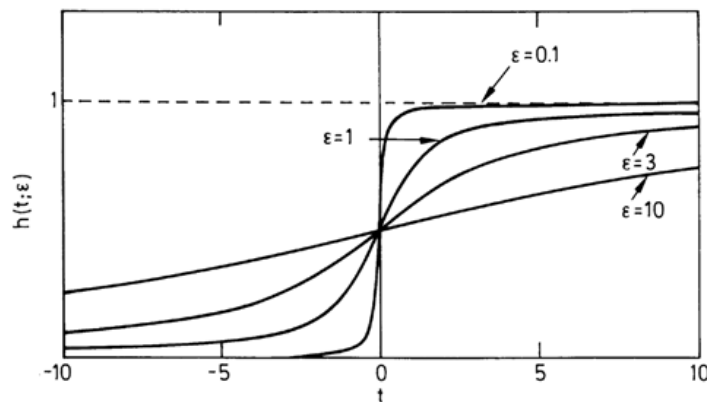


Figura 202. Representación de la Ecuación 71 a medida que $\varepsilon \rightarrow 0$.

La función Heaviside es sumamente útil como un mecanismo para restringir el valor de una función dada para un valor de $t > 0$ realizando una simple multiplicación (a modo de ejemplo llamaremos a esta función $\phi(t)$).

$$f(t) = \phi(t) \cdot h(t) \quad \text{Ecuación 72}$$

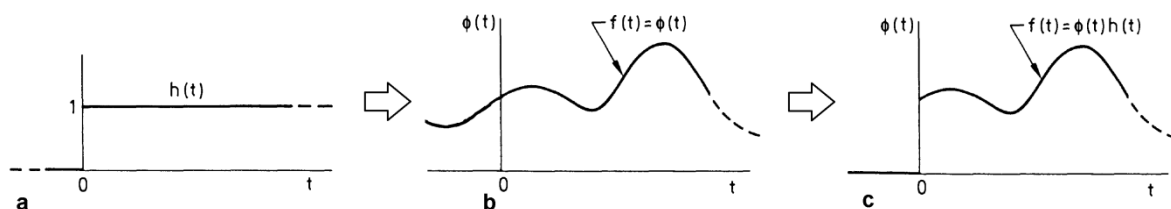


Figura 203. Resultado de la multiplicación de una función $\phi(t)$ por la función Heaviside.

Se debe notar que la función escalón unitario es adimensional. Cuando se multiplica por una constante a , se representa un salto de altura a y el producto, evidentemente, tiene las dimensiones de la constante a .

A3. Introducción a Transformada

Llamamos $F(p)$ un transformada (integral) de $f(t)$ si

$$F(p) = \int_0^{\infty} f(t) K(t, s) dt \quad \text{Ecuación 73}$$

y $F(p)$ existe. La operación de obtener la transformada conlleva la integración sobre función de origen $f(t)$, multiplicada por la función kernel $K(t, p)$ para obtener la función imagen $F(p)$. De esta forma una función de variable t es reemplazada por otra función de variable p durante la transformación.

Existen varios beneficios inmediatos cuando la variable t deja de afectar el valor de $F(s)$, entre los cuales se destaca la simplificación en el tratamiento matemático de la función $F(s)$ sobre $f(t)$ a la hora de resolver determinados problemas. Un ejemplo de esto es el caso de la transformada de Laplace en la cual la función kernel $K(t, s)$ toma el valor de $e^{(-st)}$, lo que permite transformar ecuaciones diferenciales lineales en sumas, restas y multiplicaciones. De esta manera la función imagen $F(s)$ resulta más fácilmente manipulable que la función de origen $f(t)$. Una vez obtenido el resultado deseado en la variable s , es posible obtener nuevamente la expresión en la variable t realizando la transformada inversa. Esta operación depende de la función kernel utilizada para realizar la transformada de $f(t)$ original.

Una forma sencilla de entender la transformación es pensar en el logaritmo, la cual es una operación de transformación no integral. Si consideramos la ecuación

$$e^x \cdot e^y = z \quad \text{Ecuación 74}$$

podemos aplicar el logaritmo natural para transformar la multiplicación de funciones exponenciales (una operación compleja) en una suma (operación simple). De esta manera se obtiene

$$\ln(e^x \cdot e^y) = \ln(z) \quad \text{Ecuación 75}$$

$$\ln(e^x) + \ln(e^y) = \ln(z) \quad \text{Ecuación 76}$$

$$x + y = \ln(z) \quad \text{Ecuación 77}$$

Luego aplicando la “transformada inversa” (función exponencial) se obtiene como resultado la función deseada

$$e^{(x+y)} = e^{\ln(z)} \quad \text{Ecuación 78}$$

$$e^{(x+y)} = z \quad \text{Ecuación 79}$$

Para este ejemplo, la transformada es el logaritmo y la transformada inversa es la función exponencial. La transformación logarítmica se lleva a cabo con la ayuda de tablas de logaritmos, en las cuales la adición sustituye a la multiplicación, la multiplicación reemplaza a la exponenciación, la resta reemplaza a la división y la división reemplaza la obtención de la raíz. De manera similar la transformada integral se realiza a partir de tablas de pares de funciones origen y funciones imagen.

A4. La transformada de Laplace

Se denomina

$$\bar{f}(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt = \mathcal{L}[f(t); s] \quad \text{Ecuación 80}$$

una transformada de Laplace cuando la integral $\int_0^\infty |f(t)|e^{-st}dt$ existe. Es decir cuando la transformación integral de una función $f(t)$ a una función $f(s)$ se realiza utilizando la función kernel $K(t, s) = e^{-st}$ y dicha integral existe.

La transformación inversa se denota de la siguiente manera

$$\mathcal{L}^{-1}\bar{f}(s; t)(=)f(t) \quad \text{Ecuación 81}$$

Las tablas de transformadas de Laplace resultan sumamente útiles a la hora simplificar y resolver expresiones matemáticas como derivadas e integrales. A continuación se presentan una serie de tablas que contienen las transformaciones utilizadas en la obtención de las expresiones para describir el comportamiento del sistema.

Tabla 14. Pares de Transformadas de Laplace para funciones de interés.

Nombre de la función	$f(t)$	$f(s)$	No.
Impulso unidad	$\delta(t)$	1	(1)
Escalón unidad	$h(t)$	$1/s$	(2)
Rampa	$p(t)$	$1/s^2$	(3)
Exponencial	$e^{(-t/\tau)}$	$\frac{\tau}{1 + \tau s}$	(4)
Exponencial compleja	$e^{(i\omega t)}$	$\frac{1}{s - i\omega}$	(5)
Seno	$\text{sen}(\omega t)$	$\frac{\omega}{s^2 + \omega^2}$	(6)
coseno	$\text{cos}(\omega t)$	$\frac{s}{s^2 + \omega^2}$	(7)

A5. Propiedades la transformada de Laplace

Linealidad

La transformada de Laplace es una operación lineal. El operador transformación L es, por lo tanto, un operador lineal. Específicamente, si $f_1(t)$ y $f_2(t)$ son funciones con transformadas de Laplace $f_1(s)$ y $f_2(s)$, respectivamente, y C_1 y C_2 son constantes, entonces, por la propiedad de linealidad

$$\mathcal{L}[c_1 f_1(t) + c_2 f_2(t)] = c_1 \mathcal{L}[f_1(t)] + c_2 \mathcal{L}[f_2(t)] = c_1 \bar{f}_1(s) + c_2 \bar{f}_2(s) \quad \text{Ecuación 82}$$

Observemos que la multiplicación escalar de una función en el dominio de t corresponde también a una multiplicación escalar de su transformada en el plano de transformación.

Singularidad

La transformación directa de Laplace es única. Las transformaciones inversas pueden no ser únicas. Dos funciones $f_1(t)$ y $f_2(t)$ pueden tener porciones continuas idénticas pero pueden ser definidas de manera diferente en los puntos de discontinuidad. Ambas funciones tendrán la misma transformación, pero se debe tener cuidado con la definición de la transformada inversa en los puntos de discontinuidad. La función escalón unitario es un ejemplo de ello.

Traslación

Debido a la definición de la transformada de Laplace (integral entre 0 e infinito), la restricción de $f(t)$ a valores positivos de t a través de la multiplicación por la función escalón $h(t)$ no cambia la transformada

$$\mathcal{L}[f(t)h(t)] = \mathcal{L}[f(t)] = \bar{f}(s) \quad \text{Ecuación 83}$$

La traslación de la función lo largo del eje t por la cantidad t' , corresponde a la multiplicación de su transformada por $e^{(-t' s)}$. Por lo tanto,

$$\mathcal{L}[f(t - t')h(t - t')] = \bar{f}(s)e^{-t's} \quad \text{Ecuación 84}$$

La diferenciación real

La diferenciación de una función en el dominio de t (diferenciación real) corresponde en el plano complejo a la multiplicación de su transformada por la variable de transformar.

$$\mathcal{L} \frac{df(t)}{dt} = \mathcal{L} f'(t) = s\bar{f}(s) - f(0) \quad \text{Ecuación 85}$$

donde $f(0)$ es la condición inicial necesaria para integrar $f'(t)$. Puede notarse rápidamente el beneficio de realizar la transformada de Laplace, ya que la operación de diferenciación se ha convertido en una multiplicación al pasar del dominio en t al dominio en s . Si $f(t)$ es discontinua en $t = 0$ pero el límite cuando $t \rightarrow 0$ existe. Entonces

$$f(0) = \lim_{t \rightarrow 0} f(t) \quad \text{Ecuación 86}$$

La diferenciación para derivadas más altas (derivada segunda, derivada tercera, etc.) puede generalizarse de la siguiente manera:

$$\mathcal{L} \frac{d^n f(t)}{dt^n} = s^n \bar{f}(s) \quad \text{Ecuación 87}$$

Integración real

De la misma manera que la diferenciación, la integración se simplifica al cambiar del dominio en t a dominio en s . La integración de una función entre los límites 0 y t corresponde a la división de su transformada por la variable de transformar, es decir:

$$\mathcal{L} \int_0^t f(u) du = \frac{\bar{f}(s)}{s} \quad \text{Ecuación 88}$$

Donde una integración en el dominio t se ha convertido en una división en el dominio s .

Convolución real

La multiplicación de dos transformas el dominio s corresponde a convolución en el dominio del tiempo.

$$\bar{f}_1(s) \bar{f}_2(s) = \begin{cases} \mathcal{L} \int_0^t f_1(t-u) f_2(u) du \\ \mathcal{L} \int_0^t f_1(u) f_2(t-u) du \end{cases} \quad \text{Ecuación 89}$$

Las dos formas de la integral de convolución existen porque la operación de convolución es conmutativa. Su equivalencia es fácilmente demostrada por un cambio de variable.

La transformada inversa de $s \cdot f_1(s) \cdot f_2(s)$ tiene en total cuatro formas porque cada una de las dos formas conmutativas de $L^{-1}f_1(s) \cdot f_2(s)$ tienen de nuevo dos equivalentes de acuerdo a si la multiplicación por s (que es distributiva en el plano complejo) se considerará que implica diferenciación de $f_1(t)$ o de $f_2(t)$ en el dominio de t . De esta manera

$$s \cdot f_1(s) \cdot f_2(s) = \begin{cases} \mathcal{L} \left[f_1(0) \cdot f_2(t) + \int_0^t \frac{df_1(u)}{du} f_2(t-u) du \right] \\ \mathcal{L} \left[f_1(0) \cdot f_2(t) + \int_0^t \frac{df_1(t-u)}{d(t-u)} f_2(u) du \right] \\ \mathcal{L} \left[f_1(t) \cdot f_2(0) + \int_0^t f_1(t-u) \frac{df_2(u)}{du} du \right] \\ \mathcal{L} \left[f_1(t) \cdot f_2(0) + \int_0^t f_1(u) \frac{df_2(t-u)}{d(t-u)} du \right] \end{cases} \quad \text{Ecuación 90}$$

Inversión

La transformación de Laplace inversa es lineal al igual que la transformación directa. La transformada inversa de Laplace toma la forma de:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} \bar{f}(s) e^{st} ds = \mathcal{L}^{-1}[\bar{f}(s); t] \quad \text{Ecuación 91}$$

A6. La aproximación Lineal al comportamiento viscoelástico

Para un sistema puramente elástico la deformación del material (ϵ) y la fuerza restitutiva (σ , tensión o stress) resultante están relacionadas una *constante* elástica G (módulo elástico) a través de la ecuación:

$$\sigma = G\epsilon \quad \text{Ecuación 92}$$

Para un sistema puramente viscoso la tensión σ está relacionada al *cambio* en la deformación ε con el tiempo ($d\varepsilon/dt$) a través de la viscosidad η :

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad \text{Ecuación 93}$$

Se esperaría entonces que el comportamiento viscoelástico estuviera descrito por una combinación lineal de ambas ecuaciones del tipo $\sigma = G\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$. Sin embargo, debido a que cada proceso de relajación viscoelástica que ocurre en el sistema posee su propio par de G y η y la respuesta del sistema es la suma de cada uno de esos procesos de relajación actuando de manera independiente, la relación entre la deformación y la tensión resultante resulta dependiente de la historia del sistema, es decir la deformación se vuelve una *funcional* de la fuerza aplicada (si la perturbación fue una fuerza) y la fuerza restitutiva resulta una funcional de la deformación aplicada (compresión súbita, oscilatoria, rampa, etc.).

Por lo tanto, para la mayoría de los casos, podemos escribir la fuerza restitutiva de la siguiente manera:

$$\sigma_{ij}(t) = \mathfrak{S}[\varepsilon_{ij}(\frac{t}{u})] \quad \text{Ecuación 94}$$

Donde t representa el tiempo actual, u es el tiempo pasado, σ es el estrés en el tiempo presente y γ representa la función deformación por la que el sistema atravesó el su historia pasada. De la misma manera podemos hacer el análisis para la deformación del sistema producto de la aplicación de una fuerza:

$$\varepsilon_{ij}(t) = \mathfrak{G}[\sigma_{ij}(\frac{t}{u})] \quad \text{Ecuación 95}$$

Para deformaciones suficientemente pequeñas las funcionales pueden expresarse como ecuaciones diferenciales con coeficientes constantes siempre y cuando se cumplan dos condiciones:

Condición a) un incremento en el estímulo en un valor arbitrario α debe incrementar la respuesta en la misma cantidad:

$$\mathfrak{G} \left[\alpha \cdot \sigma_{ij} \left(\begin{array}{c} t \\ u \\ -\infty \end{array} \right) \right] = \alpha \cdot \mathfrak{G} \left[\sigma_{ij} \left(\begin{array}{c} t \\ u \\ -\infty \end{array} \right) \right] = \alpha \cdot \varepsilon_{ij}(t) \quad \text{Ecuación 96}$$

y

$$\mathfrak{S} \left[\alpha \cdot \varepsilon_{ij} \left(\begin{array}{c} t \\ u \\ -\infty \end{array} \right) \right] = \alpha \cdot \mathfrak{S} \left[\varepsilon_{ij} \left(\begin{array}{c} t \\ u \\ -\infty \end{array} \right) \right] = \alpha \cdot \sigma_{ij}(t) \quad \text{Ecuación 97}$$

Condición b) una secuencia arbitraria de estímulos sobre el sistema debe producir una respuesta idéntica a la obtenida si todos los estímulos actuaran independientemente, es decir:

$$\mathfrak{S} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \varepsilon_n \left(\begin{array}{c} t \\ u_n \\ -\infty \end{array} \right) \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \mathfrak{S} \left[\varepsilon_n \left(\begin{array}{c} t \\ u_n \\ -\infty \end{array} \right) \right] \quad \text{Ecuación 98}$$

y

$$\mathfrak{G} \left[\sum_{n=1}^{\infty} \sigma_n \left(\begin{array}{c} t \\ u_n \\ -\infty \end{array} \right) \right] = \sum_{n=1}^{\infty} \mathfrak{G} \left[\sigma_n \left(\begin{array}{c} t \\ u_n \\ -\infty \end{array} \right) \right] \quad \text{Ecuación 99}$$

Donde $(t - u)$ es el tiempo transcurrido.

Una ecuación diferencial lineal con coeficientes constantes que satisface las condiciones expuestas puede expresarse de manera general de la siguiente manera:

$$\sum_{n=0}^{\infty} u_n \cdot \frac{d^n \sigma(t)}{dt^n} = \sum_{m=0}^{\infty} q_m \cdot \frac{d^m \varepsilon(t)}{dt^m} \quad \text{Ecuación 100}$$

Donde u_n y q_m son los coeficientes constantes discutidos anteriormente.

Si consideramos la porción $\sum_{n=0}^{\infty} u_n \cdot \frac{d^n}{dt^n} [\dots]$ como un operador que actúa sobre $\sigma(t)$ y $\sum_{m=0}^{\infty} q_m \cdot \frac{d^m}{dt^m} [\dots]$ como un operador que actúa sobre $\varepsilon(t)$ entonces se puede realizar la transformada de Laplace de los operadores y de las funciones simplificando la notación en la siguiente función:

$$\bar{u}(s)\bar{\sigma}(s) = \bar{q}(s)\bar{\epsilon}(s) \quad \text{Ecuación 101}$$

Donde las funciones $\bar{\sigma}(s)$ y $\bar{\epsilon}(s)$ son las transformadas de Laplace del stress y la deformación respectivamente y los operadores $\bar{u}(s)$ y $\bar{q}(s)$ tienen la forma de

$$\bar{u}(s) = \sum_n u_n \cdot s^n \quad \text{Ecuación 102}$$

y

$$\bar{q}(s) = \sum_m q_m \cdot s^m \quad \text{Ecuación 103}$$

Por lo tanto la relación entre la deformación y el stress en el espacio de Laplace pueden escribirse como:

$$\bar{\sigma}(s) = \frac{\bar{q}(s)}{\bar{u}(s)} \bar{\epsilon}(s) = \bar{Q}(s) \bar{\epsilon}(s) \quad \text{Ecuación 104}$$

Y

$$\bar{\epsilon}(s) = \frac{\bar{u}(s)}{\bar{q}(s)} \bar{\sigma}(s) = \bar{U}(s) \bar{\sigma}(s) \quad \text{Ecuación 105}$$

Donde $\bar{Q}(s)$ y $\bar{U}(s)$ son denominados la relaxancia y la retardancia operacional, y resultan fundamentales en el desarrollo de la teoría del comportamiento viscoelástico. De la Ecuación 104 se desprende entonces que:

$$\bar{Q}(s) = \frac{\bar{\sigma}(s)}{\bar{\epsilon}(s)} \quad \text{Ecuación 106}$$

A7. La función escalón y sen(t) como excitación en medidas de viscoelasticidad

Una de las excitaciones experimentales más utilizadas es la imposición súbita de una deformación o una tensión en un tiempo $t=0$ para luego mantenerla constante. Matemáticamente esta excitación puede modelarse utilizando la función Heaviside o función escalón. Resulta obvio que esta función es una abstracción matemática, sin embargo es posible obtener respuestas experimentales que se comportan de manera muy

similar al realizar la excitación de manera sumamente veloz, de forma tal que su velocidad supere ampliamente la velocidad de los diferentes mecanismos de relajación de interés.

Si consideramos una deformación súbita de valor ε_0 entonces la función excitación puede ser expresada como $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 h(t)$, donde $h(t)$ es la función escalón/Heaviside.

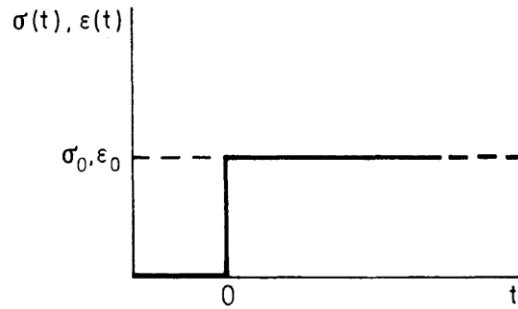


Figura 204. Deformación instantánea/estrés instantáneo aplicado sobre el sistema a $t=0$.

La transformación de Laplace de $\varepsilon(t)$ utilizando la Tabla 14 (2) resulta en el valor:

$$\bar{\varepsilon}(s) = \frac{\varepsilon_0}{s} \quad \text{Ecuación 107}$$

Utilizando la Ecuación 104 encontramos que

$$\bar{\sigma}(s) = \frac{\bar{Q}(s)\varepsilon_0}{s} \quad \text{Ecuación 108}$$

Considerando que $\bar{Q}(s)/s$ tiene unidades de un módulo, esta es la transformada del módulo que conecta el estrés dependiente del tiempo con la deformación súbita (función escalón), por lo que puede definirse este módulo como:

$$\bar{\sigma}(s) = \frac{\bar{Q}(s)\varepsilon_0}{s} = s \bar{\varepsilon}(s) \bar{G}(s) = \bar{G}(s)\varepsilon_0 \quad \text{Ecuación 109}$$

Al realizar la transformada inversa de Laplace de $\bar{G}(s) = \bar{\sigma}(s)/\varepsilon_0$ se obtiene

$$G(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0 \quad \text{Ecuación 110}$$

Donde $G(t)$ se denomina el módulo de relajación. Al realizar la transformada inversa de Laplace de $\bar{\sigma}(s) = s \bar{\varepsilon}(s) \bar{G}(s)$ y debido a la propiedad distributiva de s en este

espacio (recordemos que la multiplicación por s representa diferenciación en este espacio) se obtienen cuatro formas equivalentes provenientes de la diferenciación sobre la función del material ($\bar{G}(s)$) o sobre la función excitación($\bar{\epsilon}(s)$).

$$\sigma(t) = \begin{cases} G_g \epsilon(t) - \int_0^t \frac{dG(t-u)}{du} \epsilon(u) du \\ G_g \epsilon(t) + \int_0^t \frac{dG(u)}{du} \epsilon(t-u) du \\ \int_0^t G(t-u) \frac{d\epsilon(u)}{du} du \\ - \int_0^t G(u) \frac{d\epsilon(t-u)}{du} du \end{cases} \quad \text{Ecuación 111}$$

Donde G_g representa el módulo instantáneo ($G(t)$ cuando $t=0$, es decir $G(0)$) también conocido como el módulo vítreo (G_g del inglés *glassy modulus*).

Este mismo tratamiento matemático puede utilizarse cuando se aplica sobre el sistema una excitación periódica de frecuencia ω del tipo compresión/descompresión dada por una función $\sin(\omega t)$ en lugar de una compresión súbita del tipo $h(t)$. La solución matemática es extensa por lo que solo enumeran los resultados más importantes:

- Al alcanzar un estado estacionario (ss, del inglés *Stationary State*) la respuesta armónica del estrés del sistema puede ser descrita por la función compleja $\sigma_{ss}(t) = \bar{Q}(i\omega)\epsilon_0 e^{i\omega t}$ donde i es el número imaginario, ϵ_0 representa la amplitud de la compresión/descompresión y ω la frecuencia del ciclo.
- La respuesta del sistema puede variar con la frecuencia de la perturbación por lo que la expresión puede simplificarse al pasar de la variable tiempo t a la variable frecuencia ω resultando en la función $\sigma_{ss}(\omega) = \bar{Q}(i\omega)\epsilon(\omega) = G^*(\omega)\epsilon(\omega)$ donde $G^*(\omega)$ se denomina módulo complejo de relajación.
- G^* puede descomponerse en su componente real (G' , módulo elástico) y en su componente imaginario (G'' , módulo de pérdida) de la siguiente manera $G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega)$.

A8. Representación de los sistemas viscoelásticos

A la hora de analizar un sistema se debe trabajar sobre un modelo acorde que describa dicho sistema matemáticamente, de forma tal que los resultados obtenidos nos permitan obtener los valores de propiedades inaccesibles experimentalmente. De esta forma, para un sistema compuesto por una masa móvil, un resorte y un amortiguador cuya función es disipar energía puede dibujarse el siguiente esquema.

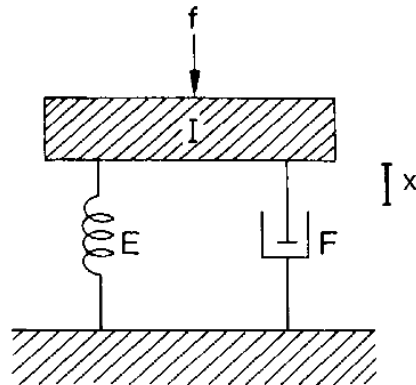


Figura 205. Representación de un sistema compuesto por una masa móvil de inercia I , un resorte de constante E y un amortiguador con fricción F .

Donde E es la constante del resorte, F es la fricción del amortiguador e I es la inercia de la masa al ser desplazada una distancia x por una perturbación en forma de fuerza f . La ecuación diferencial que describe el sistema es la siguiente

$$f(t) = I \frac{d^2x(t)}{dt^2} + F \frac{dx(t)}{dt} + E x(t) \quad \text{Ecuación 112}$$

Sin embargo es sumamente más sencillo realizar la transformada de Laplace y trabajar utilizando la variable s donde el diagrama se vuelve el siguiente:

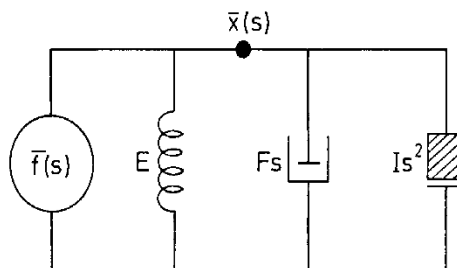


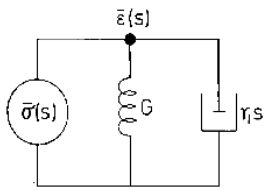
Figura 206. Representación de un sistema compuesto por una masa móvil de inercia I , un resorte de constante E y un amortiguador con fricción F luego de realizar la transformada de Laplace.

Siendo la descripción del sistema mucho más simple:

$$f(t, s) = (Is^2 + Fs + E) x(t) \quad \text{Ecuación 113}$$

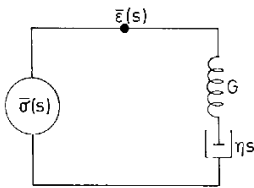
Por lo tanto un sistema compuesto por una componente elástica (resorte, energía almacenada elásticamente) y una componente viscosa (amortiguador, energía disipada en forma de calor) sometido a una excitación puede describirse a través de dos modelos:

a) Modelo de Voigt (resorte y amortiguador en paralelo)



$$\bar{\sigma}(s) = \bar{\epsilon}(s) \cdot \bar{Q}(s) = \bar{\epsilon}(s) \cdot (G + \eta s) \quad \text{Ecuación 114}$$

b) Modelo de Maxwell (resorte y amortiguador en serie)



$$\bar{\sigma}(s) = \bar{\epsilon}(s) \cdot \bar{Q}(s) = \bar{\epsilon}(s) \cdot \frac{1}{\left(\frac{1}{G} + \frac{1}{\eta s}\right)} \quad \text{Ecuación 115}$$

Ninguno de los dos modelos describe el comportamiento viscoelástico satisfactoriamente, sin embargo como se verá más adelante el modelo de Maxwell resulta un bloque importante para la descripción de sistemas más complejos con significado físico. Utilizando la Ecuación 115 y considerando $\tau_M = \eta/G$ como el tiempo de relajación característico puede obtenerse la siguiente expresión para $\bar{Q}_M(s)$ (relaxancia operacional para el modelo de Maxwell):

$$\bar{Q}_M(s) = G \frac{\tau_M s}{1 + \tau_M s} \quad \text{Ecuación 116}$$

Al introducir una perturbación del sistema en forma de compresión súbita de amplitud ϵ_0 es posible utilizar las Ecuación 109 y 116 para obtener la siguiente expresión:

$$\bar{\sigma}(s) = \epsilon_0 G \frac{\tau_M}{1 + \tau_M s} \quad \text{Ecuación 117}$$

A partir de la cual, utilizando la transformada inversa de Laplace (4) de la Tabla 14 es posible obtener la expresión de relajación de la tensión del sistema con el tiempo:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 G e^{-\frac{t}{\tau_M}} \quad \text{Ecuación 118}$$

En otras palabras, una unidad de maxwell sometida a una compresión súbita sufre un aumento en la tensión y luego el sistema relaja de manera exponencial hasta alcanzar nuevamente su estado de relajación con un tiempo característico τ_M .

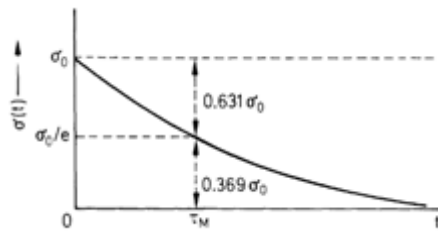


Figura 207. Relajación de la tensión en un sistema sometido a una deformación instantánea.

Si el sistema durante la relajación alcanza un estado de equilibrio, esto puede representarse como la unión en paralelo de una unidad de Maxwell y un resorte con una constante elástica G_e .

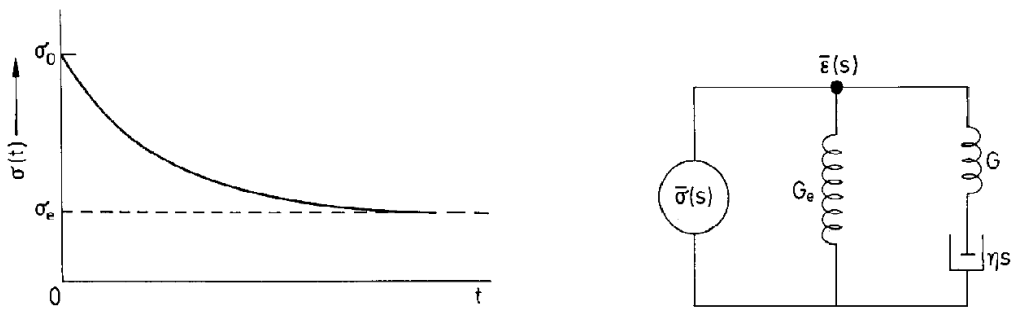


Figura 208 Relajación de la tensión en un sistema sometido a una deformación instantánea hacia una posición de equilibrio σ_e .

Y la relajación del sistema estaría dada por la siguiente ecuación:

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 (G_e + G e^{-\frac{t}{\tau_M}}) \quad \text{Ecuación 119}$$

Por lo tanto es posible realizar una generalización del modelo para una serie de procesos de relajación, cada uno con sus constantes G y η características y por ende su

tiempo de relajación característico, cuyo diagrama estaría representado de la siguiente forma.

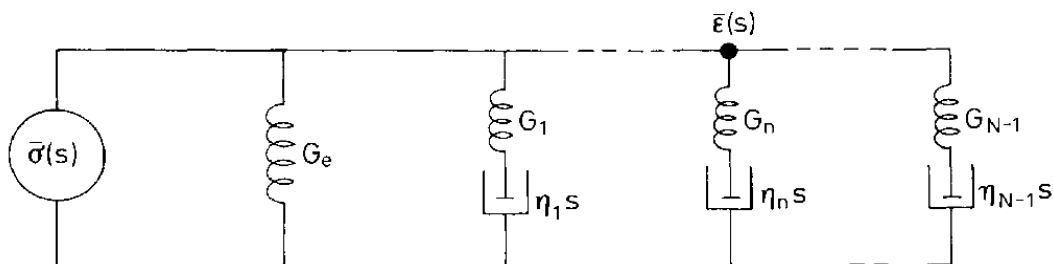


Figura 209. Modelo de relajación para n unidades de Maxwell en paralelo.

Pudiendo escribirse la relaxancia operacional como

$$\bar{Q}_M(s) = G_e + \sum_n G_n \cdot \frac{\tau_n s}{1 + \tau_n s} \quad \text{Ecuación 120}$$

Y como es de esperar la relajación estará dada por una combinación lineal de exponenciales, cada una con su módulo elástico característico. Si bien un sistema real está compuesto por un número discreto de moléculas relajando este número es increíblemente alto y por lo tanto puede ser considerado casi un continuo de relajación, pudiéndose reemplazar la sumatoria por una integral. Así la Ecuación 120 puede convertirse rápidamente en:

$$\bar{Q}(s) = G_e + \int_0^{\infty} \hat{Q}(\tau) \cdot \frac{\tau s}{1 + \tau s} d\tau \quad \text{Ecuación 121}$$

Donde $\hat{Q}(\tau)$ es una función *continua* de los tiempos de relajación τ , representando la distribución de tiempos de relajación. De hecho es una *densidad* de módulos de tiempos de relajación. Si consideramos $H(\tau) = \tau \cdot \hat{Q}(\tau)$ podemos simplificar aun más la expresión:

$$\bar{Q}(s) = G_e + \int_0^{\infty} H(\tau) \cdot \frac{\tau s}{1 + \tau s} d \ln \tau \quad \text{Ecuación 122}$$

donde $H(\tau)$, es el espectro de relajación. El beneficio que se obtiene resulta en que ahora es posible obtener la transformada del módulo de relajación y obtener

$$G(t) = G_e + \int_0^{\infty} H(\tau) \cdot e^{-t/\tau} d \ln \tau \quad \text{Ecuación 123}$$

Nótese la similitud de la expresión en la Ecuación 123 con la expresión de la transformada de Laplace (Ecuación 80). Esto indica que realizando la transformada inversa

de Laplace de la Ecuación 123 es posible obtener $H(\tau)$. Una vez conocido $H(\tau)$, $\bar{Q}(s)$ puede introducirse en la Ecuación 106 [$\bar{Q}(s) = \bar{\sigma}(s)/\bar{\epsilon}(s)$] y obtenerse la respuesta del sistema a cualquier tipo de perturbación (ya sea esta perturbación una deformación ϵ o una fuerza σ , aplicada en forma súbita, en rampa o sinusoidal), conociendo exactamente el comportamiento de relajación y la contribución de cada mecanismo a la relajación global.

Entre los métodos para obtener $H(\ln t)$ de una compresión súbita se pueden nombrar los métodos de Inversión de la Transformada (aproximación de Schwarzl y Staverman³⁰⁶), el método del Operador Diferencial, el método de la Ley de Potencia (Aproximación de William y Ferry^{307,308}) y el método del Operador Diferencial Finito (utilizado por Yasuda y Ninomiya³⁰⁹, y de Tschoegl^{310,311}). Estos métodos resultan sumamente útiles para obtener la transformada de Laplace inversa a partir de una función continua dada, sin embargo cuando los datos experimentales están compuestos por puntos discretos (generalmente un par (x, y) compuesto de la tensión superficial y tiempo) una infinita cantidad de curvas puede describir el comportamiento del sistema dentro de un error de medición dado. Esto se considera en matemática como un problema *envenenado* (ill-posed en ingles) y cuya solución aceptable es aquella que minimiza el error de la aproximación.

Producción científica

Publicaciones

Cuenca, Ezequiel, Falcone R. Dario. Silber Juana J., Correa N. Mariano, "*How the Type of Cosurfactant Impacts Strongly on the Size and Interfacial Composition in Gemini 12-2-12 RMs Explored by DLS, SLS and FT-IR Techniques*" *J. Phys. Chem. B*, 2016, 120 (3), pp 467–476.

Presentación en congresos

- XVIII Simposio Nacional de Química Orgánica. Fecha: 13 al 16 de noviembre del 2011. Lugar: Carlos Paz, Córdoba. Trabajo presentado: "*formación de micelas inversas utilizando surfactante 'gemini'*". Cuenca V. Ezequiel, Silber J. J., Correa N. Mariano y Falcone R. Darío.
- XVIII Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Orgánica. Fecha: 9 al 12 de Abril del 2013. Lugar: Rosario, Santa Fe. Trabajo presentado: "*estudio de la interfaz micelar de micelas inversas formadas por surfactante gemini. rol del cosurfactante.*". Cuenca V. Ezequiel, Silber J. J., Correa N. Mariano y Falcone R. Darío.
- XIX Simposio Nacional de Química Orgánica (XIX SINAQO). Fecha: 16 al 19 de noviembre del 2013. Lugar: Buenos Aires, Mar del Plata Trabajo presentado: "*efecto de la longitud de la cadena hidrocarbonada del cosurfactante en la micelización de gemini 12-2-12.*" V. E. Cuenca, R. D. Falcone, N. M. Correa, J. J. Silber
- V Encuentro de Materia Blanda Fecha: 15 al 17 de septiembre de 2014. Lugar: Buenos Aires, Ciudad de La Plata. *Estudios reológicos de la interfaz agua-aire en presencia de surfactante Gemini 12-2-12*. Victor E. Cuenca, R. Darío Falcone, J. J. Silber, N. Mariano Correa y Hernán Ritacco.
- XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. Fecha: 12 al 15 de abril de 2015. Lugar: Ciudad Autónoma de Buenos Aires. Trabajo: "*estudio de la interfaz de micelas inversas de surfactante gemini 12-2-12 2br.*" V. E. Cuenca, R. D. Falcone, N. M. Correa, J. J. Silber.

Bibliografía

- [1] R. Aveyard, D. A. Haydon. *An Introduction to the principles of surface Chemistry*. Cambridge University, Press: Cambridge (1973).
- [2] P. C. Hiemenz, *Principles of colloid and surface chemistry*. 3rd ed. edición revisada y expandida. Marcel Dekker, Inc. New York (1997).
- [3] J-L Salager, *Surfactants-Types and Uses*, Laboratorio FIRP, Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes.
- [4] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, 3ed. John Wiley & Sons (2006).
- [5] J. W. Steed, D. R. Turner, K. J. Wallace. *Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry*. John Wiley & Sons (2007).
- [6] U. Zoller, G. Broze. *Surfactant Science Series: handbook of detergents: Part A-Properties*. Marcel Dekker Inc. New York (1999).
- [7] D. J. Mitchell, B. W. Ninham. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 77, 601 (1981)
- [8] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London (1985).
- [9] J. H. Fendler, E. J. Fendler. *Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems*, Academic Press, New York (1975).
- [10] O. A. El Seoud, *Reversed Micelles and water-in-oil microemulsions: formation and some relevant properties*, en: W. L. Hinze (Ed.), *Organized Assemblies in Chemical Analysis*, vol.1, JAI Press Inc. London (1994).
- [11] C. R. Singleterry. *J. Amer. Oil. Chem. Soc.* 32, 446 (1955).
- [12] O. Zheng, J-X Zhao, R-T Chen, X-M Fu. *J. Colloid Interface Sci.* 300, 310.(2006).
- [13] F. Caboi, G. Capuzzi, P. Baglioni, M. Monduzzi. *J. Phys. Chem. B.* 101; 10205 (1997).
- [14] L. Zingaretti, N. M. Correa, L. Boscatto, S. M. Chiacchiera, E. N. Durantini, S. G. Bertolotti, C. R. Rivarola, J. J. Silber. *J. Colloid Interface Sci.* 286, 245 (2005).
- [15] B. Baruah, J. M. Roden, M. Sedgwick, N. M. Correa, D. C. Crans, N. E. Levinger. *J. Am. Chem. Soc.* 128, 12758 (2006).
- [16] D. Blach, N. M. Correa, J. J. Silber, R. D. Falcone. *J. Colloid Interface Sci.* 355, 124 (2011).
- [17] L. P. Luisi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24, 439 (1985).

- [18] M. P. Pileni. *Structure and Reactivity in Reversed Micelles*, Elsevier, Amsterdam (1989).
- [19] A. Maitra. *J. Phys. Chem.* 88; 5122 (1984).
- [20] D. F. Evans, B. W. Ninham. *J. Phys. Chem.* 90, 226 (1986).
- [21] Q. Li, T. Li, J. Wu. *J. Colloid Interface Sci.* 239, 522 (2001).
- [22] R. D. Falcone, J. J. Silber, N. M. Correa. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 11096 (2009).
- [23] T. Cosgrove. *Colloid Science Principles, methods and applications*. 2ed. John Wiley & Sons (2010).
- [24] M. P. Pileni. *J. Phys. Chem.* 97, 6961 (1993).
- [25] B. H. Robinson, D. C. Steytler, R. D. Tack. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 75, 481 (1979).
- [26] R. A. Day, B. H. Robinson, J. H. R. Clarke, J. V. Doherty, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 75, 132 (1979).
- [27] J. Lang, A. Jada, A. Malliaris. *J. Phys. Chem.* 92, 1946 (1988).
- [28] H. Schott *J. Pharm. Sci.* 84, 1215 (1995).
- [29] J. T. Davies, E. K. Rideal. *Interfacial Phenomena*. Academic Press, New York (1961).
- [30] V. Verdinelli, P. V. Messina, P. C. Schulz, B. Vuano. *Colloids Surf. A*. 316, 131 (2008).
- [31] T. B. T. Nguyen, S-M. Li, A. Deratani, *Int. J. Pharm.* 495, 154 (2015).
- [32] P. Setua, R. Pramanik, S. Sarkar, C. Ghatak, V. G. Rao, N. Sarkar, S. K. Das, *J. Mol. Liq.* 162, 33 (2011).
- [33] M. J. Aragón, C. Pérez-Vicente, J. L. Tirado, *Electrochem. Comm.* 9, 744 (2007).
- [34] F. MacRitchie, *Chemistry at Interfaces*, Academic Press, Inc. (1990).
- [35] D. Myers, *Surfactant Science and Technology*, 2nd Ed. VCH Publishers, Inc. (1992).
- [36] J. H. Fendler, *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York (1982).
- [37] N. M. Correa, E. N. Durantini, J. J. Silber. *J. Org. Chem.* 64, 5757 (1999).
- [38] J. J. Silber; A. Biasutti; E. Abuin; E. Lissi, *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 189 (1999).
- [39] N. M. Correa, E.N. Durantini, J.J. Silber, *J. Org. Chem.* 65, 6427 (2000).
- [40] N. M. Correa, H. D. Zorzan, M. Chiarini, G. Cerichelli. *J. Org. Chem.* 69, 8224 (2004).
- [41] N. M. Correa, E. N. Durantini, J. J. Silber. *J. Phys. Org. Chem.* 19, 805 (2006).
- [42] N. M. Correa, E.N. Durantini, J.J. Silber. *J. Phys. Org. Chem.* 18, 121 (2005).

- [43] N. M. Correa, H. D. Zorzan, L. D'Anteo, E. Lasta, M. Chiarini G. Cerichelli. *J. Org. Chem.* 69, 8231 (2004).
- [44] A. Petitgirard, M. Djehiche, J. Persello, P. Fievet, N. Fatin-Rouge. *Chemosphere.* 75, 714 (2009).
- [45] Y. Wu, Y. Teng, Z. Li, X. Liao, Y. Luo, *Soil Biol. Biochem.* 40, 789 (2008).
- [46] S. Gan, E. V. Lau, H. K. Ng, *J. Hazard. Mater.* 172, 532 (2009).
- [47] O. R. Kreimeir, N. J. Woodstown. US Patent N° 2.106.180 (1936).
- [48] C. A. Bunton, L. Robinson, J. Chaak, M. F. Stam. *J. Org. Chem.* 36, 16 (1971).
- [49] R. Zana, *Adv. Colloid Interface Sci.* 97, 205 (2002).
- [50] M. In, R. Zana, *J. Disper. Sci. Tech.* 28, 1, 143 (2007).
- [51] K. Parikh, B. Mistry, S. Jana, S. Gupta, R. V. Devkar, S. Kumar. *J. Mol. Liq.* 206, 19 (2015).
- [52] J. P. García, E. Marrón, V. I. Martín, M. L. Moyá, P. Lopez-Cornejo. *Colloids Surf. B.* 118, 90 (2014).
- [53] X-L Caoa, J. Fengb, L-L Guoa, Y-w Zhua, L. Zhangb, L. Zhangb, L. Luob, S. Zhao *Colloids Surf. A.* 490, 41 (2016).
- [54] H. Akbas, M. Boz, A. Elemenli *Fluid Phase Equilibria.* 370, 95 (2014).
- [55] X. Pei, Z. Xu, B. Song, Z. Cui, J. Zhao. *Colloids Surf. A.* 443, 508– 514 (2014).
- [56] R. Zana, J. Xia. *Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications.* Marcel Dekker Inc. New York (2003).
- [57] R. Zana, M. Benrraou, R. Rueff. *Langmuir.* 7, 1072 (1991).
- [58] S. M. Tawfik. *J. Ind. Eng. Chem.* 28, 171 (2015).
- [59] S. M. Tawfik *J. Mol. Liq.* 209, 320 (2015).
- [60] A. Adewuyi, A. Göpfert, T. Wolff A. Adewuyi. *Industrial Crops and Products.* 52, 439 (2014).
- [61] Special Chem. *Focus on Surfactants.* 2013, 3 (2013).
- [62] A. Espert, R. V. Klitzing, P. Poulin, A. Colin, R. Zana, D. Langevin. *Langmuir.* 14, 1140 (1998).
- [63] D. R. Karsa. *Industrial Applications of Surfactants IV.* Elsevier, Cambridge (1999).
- [64] F. Kern, F. Lequeux, R. Zana, S. J. Candau. *Langmuir.* 10, 1714 (1994).
- [65] V. Schmitt, F. Schosseler, F. Lequeux, *Europhys. Lett.* 30, 31 (1995).
- [66] R. Zana, Y. Talmon, *Nature.* 362, 228 (1993).

- [67] D. Danino, Y. Talmon, R. Zana. *Langmuir*. 11, 1448 (1995).
- [68] João A. S. Almeida, S. P. R. Pinto, Yujie Wang, E. F. Marques, A. A. C. C. Pais, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 13772 (2011).
- [69] S. Karaborni, K. Esselink, P. A. J. Hilbers, B. Smit, J. Karthäuser, N. M. van Os, R. Zana, *Science*. 266, 254 (1994)
- [70] P. J. Missel, N. A. Mazer, G.B. Benedek, C. Y. Young, M. C. Carey, *J. Phys. Chem.* 84, 1044 (1980).
- [71] T. L. Lin, S. H. Chen, N. E. Gabriel, M. F. Roberts, *J. Phys. Chem.* 91, 406 (1987).
- [72] N. Hattori, H. Hirata, H. Okabayashi, M. Furusaka, C. J. O'Connor, R. Zana, *Colloid Polym. Sci.* 277, 95 (1999).
- [73] A. Bernheim-Groswasser, R. Zana, Y. Talmon, *J. Phys. Chem. B*. 104, 4005 (2000).
- [74] H. Siddiqui, M. Kamil, M. Panda, Kabir-ud-Din. *Chin. J. Chem. Eng.* 22, 1009 (2014).
- [75] S. Heerschap, J. N. Marafino, K. McKenna, K. L. Caran, K. Feitosa. *Colloids Surf. A*. 487, 190 (2015).
- [76] M.L. Gulrajani, *Advances in the Dyeing and Finishing of Technical Textiles*, Capítulo 9. C.N. Sivaramakrishnan, *The use of surfactants in the finishing of technical textiles*, Woodhead Publishing, 199 (2013).
- [77] M. J. Rosen, D. J. Tracy. *J. Surfact. Detergents*. 4, 547 (1998).
- [78] T. Okano, M. Fukuda, J. Tanabe, M. Ono, Y. Akabane, H. Takahashi, N. Egawa, T. Sakotani, H. Kanao, Y. Yoneyanna. US patent 5,681,803 (1997).
- [79] T.-S. Choi, Y. Shimizu, H. Shirai, K. Hamada, *Dyes Pigments*. 48, 217 (2001).
- [80] T.-S. Choi, Y. Shimizu, H. Shirai, K. Hamada, *Dyes Pigments*, 50, 55 (2001).
- [81] Z. Huang, H. Zhong, S. Wang, L. Xia, W. Zou, G. Liu. *Chem. Eng. J.* 257, 218 (2014).
- [82] Z-Q Huang, H. Zhong, S. Wang, L-Y Xia, G-Y Liu. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 23, 3055 (2013).
- [83] Z. Yaseen, S. U. Rehman, M. Tabish, Kabir-ud-Din *J. Mol. Liq.* 197, 322 (2014).
- [84] S. Alqawlaq, J. M Sivak, J. T. Huzil, M. V. Ivanova, J. Flanagan, M. A. Beazely, M. Foldvari. *Nanomedicine*. 10, 1637 (2014).
- [85] T. Zhoua, G. Xu, M. Ao, Y. Yang, C. Wang. *Colloids Surf. A*. 414, 33 (2012).
- [86] A. M. Cardoso, C. M. Morais, S. G. Silva, E. F. Marques, Ma. C. Pedroso de Lima, Ma. A. S. Jurado. *Int. J. Pharm.* 474, 57 (2014).

- [87] A. M. Cardoso, C. M. Morais, A. Rita Cruz, S. G. Silva, M. L. do Vale, E. F. Marques, Ma. C. Pedroso de Lima, A. S. Jurado. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 89, 347 (2015).
- [88] E. Obłąk, A. Piecuch, A. Krasowska, J. Łuczyński. *Microbiol. Res.* 168, 630 (2013).
- [89] D. Yu, X. Huang, M. Deng, Y. Lin, L. Jiang, J. Huang, Y. Wang, *J. Phys. Chem. B.* 114, 46 (2010).
- [90] A. Rodríguez, M. del Mar Graciani, M. Angulo, M.L. Moyá. *Langmuir.* 23, 11496 (2007).
- [91] H. Gharibi, Z. Moosavi-Movahedi, S. Javadian, K. Nazari, Ali A. Moosavi-Movahedi. *J. Phys. Chem. B.* 115, 4671 (2011).
- [92] M.S. Bakshi, J. Singh, K. Singh, G. Kaur. *Colloids Surf. A.* 237, 61. (2004).
- [93] O. Zheng, J-X. Zhao, X-M. Fu. *Acta Physico-Chimica Sinica.* 22, 322 (2006).
- [94] O. Zheng, J-X. Zhao, X-M. Fu. *Langmuir.* 22, 3528 (2006).
- [95] O. Zheng, J-X Zhao, R-T Chen, X-M Fu. *J. Colloid Interface Sci.* 300, 310 (2006).
- [96] S. Perez-Casas, R. Castillo, M. Costas, *J. Phys. Chem. B.* 101, 7043 (1997)
- [97] G. Haering, P.L. Luisi, H. Hauser, *J. Phys. Chem.* 92, 3574 (1988)
- [98] R. Johannsson, M. Almgren, J. Alsins, *J. Phys. Chem.* 95, 3819 (1991)
- [99] G. J. McFann, K. P. Johnston, *J. Phys. Chem.* 95, 4889 (1991)
- [100] C. Jolival, M. Minier, H. Renon, *J. Colloid Interface Sci.* 135, 85–96 (1990)
- [101] A. Jada, J. Lang, R. Zana, R. Marhloufi, E. Hirsch, S.J. Candau, *J. Phys. Chem.* 94, 387 (1990).
- [102] J. Lang, N. Lalem, R. Zana, *J. Phys. Chem.* 95, 9533 (1991).
- [103] A. Verbeeck, G. Voortmans, C. Jackers, F.C. De Schryver, *Langmuir.* 5, 766 (1989).
- [104] J. Sjoblom, R. Skurtveit, J.O. Saeten, B. Gestblom, *J. Colloid Interface Sci.* 141, 329. (1991).
- [105] J. Eastoe, *Langmuir.* 8, 1503 (1992).
- [106] J. Lang, G. Mascola, R. Zana, P.L. Luisi, *J. Phys. Chem.* 94, 3069 (1990).
- [107] B.W. Ninham, S.J. Chen, D.F. Evans, *J. Phys. Chem.* 88, 5855 (1984).
- [108] M. Kahlweit, R. Strey, G. Busse, *J. Phys. Chem.* 95, 5344 (1991).
- [109] R. Strey, M. Jonstromer, *J. Phys. Chem.* 96, 4537 (1992).
- [110] J.M. Dimeglio, M. Dvolaitzky, C. Taupin, *J. Phys. Chem.* 89, 871 (1985).
- [111] W. Wang, M.E. Weber, J.H. Vera, *J. Colloid Interface Sci.* 168, 422 (1994).
- [112] D. Mitchell, B.W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 4, 601 (1981).

- [113] G.A. Krei, H. Hustedt, *Chem. Eng. Sci.* 47, 99 (1992).
- [114] A. Graciaa, J. Lachaise, C. Cucuphat, M. Bourrel, J.L. Salager, *Langmuir*. 9, 3371 (1993).
- [115] M. Bourrel, R. S. Schechter, *Microemulsions and Related Systems, Surfactant Science Series*, Marcel-Dekker, New York (1988).
- [116] A. Graciaa, J. Lachaise, C. Cucuphat, M. Bourrel, J. L. Salager, *Langmuir*. 9, 669 (1993).
- [117] J. L. Salager, M. Mifiana-Perez, M. Perez-Sanchez, M. Ramirez-Gouveia, C. Rojas, *J. Disper. Sci. Technol.* 4, 313 (1983).
- [118] K. L. Mittal, B. Lindman, *Surfactants in Solution*, Vol. 3, Plenum Press, New York (1984).
- [119] E. L. McBain, E. Hutchinson, *Solubilisation and Related Phenomena*, Academic Press, New York (1955).
- [120] T. F. Tadros, *Applied Surfactants Principles and Applications*, Wiley, Weinheim (2005).
- [121] H. P. Wu, J. F. Liu, M. Y. Ge, L. Niu, Y. W. Zeng, Y. W. Wang, G. L. Lv, L. N. Wang, G. Q. Zhang, *Chem. Mater.* 18, 1817 (2006).
- [122] M. A. Biasutti, E. A. Abuin, J. J. Silber, N. M. Correa, E. A. Lissi, *Advan. Colloid Interface Sci.* 136, 1 (2008).
- [123] F. Moyano, J. C. Mejuto, R. D. Falcone, J. J. Silber, N. M. Correa. *Chem- Eur. Journal*. 16, 8887 (2010).
- [124] R. D. Falcone, M. A. Biasutti, N. M. Correa, J. J. Silber, E. Lissi, E. Abuin. *Langmuir*. 20, 5732 (2004).
- [125] Agazzi, F. Rodriguez, J. Falcone, R. D. Silber, J. J. Correa, N. M. *Langmuir*. 29, 3556 (2013).
- [126] M. Novaira, M. A. Biasutti, J. J. Silber, N. M. Correa. *J. Phys. Chem B* 111, 748 (2007).
- [127] J. J. Silber; A. Biasutti; E. Abuin; E. Lissi, *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 189 (1999).
- [128] E. A. Lissi, D. Engel, *Langmuir*. 8, 452 (1992).
- [129] M. V. Encinas. E. A. Lissi, *Chem Phys. Lett.* 132, 545 (1986).
- [130] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. 3rd Ed. VCH, Weinheim (2003).

- [131] A. E. Lutskii, V. V. Prezhdo, L. I. Degtereva, V. G. Gordienko, *Usp. Khim.* 51, 1398 (1982).
- [132] J. A. Barltrop, J. D. Coyle, *Principles of Photochemistry*. Wiley & Sons (1978).
- [133] C. N. R. Rao, S. Singh, V. P. Enthilnathan, *Chem. Soc. Rev.* 5, 297 (1976)
- [134] M. Jauquet, P. Laszlo, *Influence of Solvents in Spectroscopy*, de M. R. J. Dack, *Solutions and Solubilities*. Vol 3, Parte 1 de A. Weissberg. *Techniques of Chemistry*. Wiley Interscience (1975).
- [135] E. Lippert, Z. Elektrochem, Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.* 61, 962 (1957).
- [136] J. P. Cerón-Carrasco, D. Jacquemin, C. Laurence, A. Planchat, C. Reichardt, K. Sraïdi, *J. Phys. Org. Chem.* 27, 512 (2014).
- [137] E. M. Kosower, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 3253 (1958).
- [138] J. Shorter, *Correlation Analysis in Organic Chemistry-An introduction to Linear Free Energy Relationships*. Clarendon Press (1973).
- [139] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, R. W. Taft, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 6027 (1977).
- [140] M. J. Kamlet, J. L. Abboud, M. H. Abraham, R. W. J. Taft, *J. Org. Chem.* 48, 2877. (1983).
- [141] R. W. Taft, J. L. Abboud, M. J. Kamlet, M. H. Abraham, *J. Solution Chem.* 14, 153 (1985).
- [142] M. J. Kamlet, R. W. Taft *J. Am. Chem. Soc.* 98, 377 (1976).
- [143] R. W. Taft, M. J. Kamlet, J. L. M. Abboud. *Progress in Physical Organic Chemistry. Chapter 6: An Examination of Linear Solvation Energy Relationships*. John Wiley & Sons, Ltd. (2007).
- [144] S. Zakerhamid, A. Ghanadzadeh, M. Moghadam. *Chem Sci Trans.* 1, 1 (2012).
- [145] M. Hof, P. Lianos, A. Laschewsky, *Langmuir.* 13, 2181 (1997).
- [146] D.-F. Duxbury, *Chem. Rev.* 93, 381 (1993).
- [147] B. W. Henderson, T. J. Dougherty, *Photodynamic Therapy, Basic Principles and Clinical Applications*, Marcel Dekker, New York. (1992).
- [148] M. Sarkar, S. Poddar, *J. Colloid Interface Sci.* 221, 181 (2000).
- [149] F. Merino, S. Rubio, D. Perez-Bendito, *Analyst.* 126, 2230 (2001).
- [150] L. García-Río, P. Hervella, J. C. Mejuto, M. Parajó, *Chem. Phys.* 335, 164 (2007).
- [151] S. Ghosh, S. Mondal, S. Das, R. Biswas *Fluid Phase Equilibria.* 332, 1 (2012).

- [152] Z. Wan, D. Ke, J. Hong, Q. Ran, X. Wang, Z. Chen, X. An, W. Shen. *Colloids Surf. A.* 414, 267 (2012).
- [153] D. Ke, Q. Yang, M. Yang, Y. Wu, J. Li, H. Zhou, X. Wang. *Colloids Surf. A.* 436, 80 (2013).
- [154] N. M. Correa, M. A. Biasutti, J. J. Silber. *J. Colloid Interface Sci.* 184, 570 (1996).
- [155] N. M. Correa, M. A. Biasutti, J. J. Silber. *J. Colloid Interface Sci.* 172, 71 (1995).
- [156] A. S. Picco, G. F. Silbestri, R. D. Falcone, O. Azzaroni, M. Ceolína, N. M. Correa. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 13458 (2014).
- [157] F. Moyano, M. A. Biasutti, J. J. Silber, N. M. Correa. *J. Phys. Chem. B.* 110, 11838 (2006).
- [158] M. Novaira, M. A. Biasutti, J. J. Silber, y N. M. Correa. *J. Phys. Chem. B.* 111, 748 (2007).
- [159] S. S. Quintana, R. D. Falcone, J. J. Silber, y N. M. Correa. *ChemPhysChem.* 13, 115 (2012).
- [160] P. Setua, D. Sethz, N. Sarkar. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 8913 (2009).
- [161] S. Abbate, F. Castiglione, F. Lebon, G. Longhi, A. Longo, A. Mele, W. Panzeri, A. Ruggirello, V. T. Liveri. *J. Phys. Chem. B.* 113, 3024 (2009).
- [162] J. X. Zhao, S. J. Deng, J. Y. Liu, C. Y. Lin, O. Zheng, *J. Colloid Interface Sci.* 311, 237.(2007).
- [163] L. P. Novaki O. A. El Seoud, J. C.D. Lopes. *Ber: Bunsenges. Phys. Chem.* 101, 12. 1928 (1997).
- [164] N. M. Correa, P. Augusto, R. Pires, J. J. Silber, O. A. El Seoud. *J. Phys. Chem. B.* 109, 21209.(2005).
- [165] L. P. Novaki, N. M. Correa, J. J. Silber, O. A. El Seoud. *Langmuir.* 16, 5577 (2000).
- [166] B. J. Benrue, R. Pecora. *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics.* Dover Publication Inc. New York. 2002.
- [167] K. S. Schmitz, *An introduction to dynamic light scattering of macromolecules.* Academic Press Inc. California.(1990).
- [168] R. Pecora. *J. Nanopart. Res.* 2, 123 (2000).
- [169] S-T Yang, J. L. Marchio, J-W Yen. *Biotechnol. Prog.* 10, 525 (1994).
- [170] Y. Hou, T. B. Hansen, A. Staby, S. M. Cramer. *J. Chrom. A.* 1217, 7393 (2010).

- [171] H. C. van de Hulst, *Light scattering by small particles*. John Wiley and Sons. New York (1957).
- [172] R. Pecora. *J. Chem. Phys.* 40, 1604 (1964).
- [173] A. Ochab-Marcinek, R. Holyst. *Soft Matter*. 7, 7366 (2011).
- [174] B. J. Frisken, *Applied Optics*. 40, 4087 (2001).
- [175] International Standard ISO13321: *Methods for Determination of Particle Size Distribution Part 8: Photon Correlation Spectroscopy*, International Organisation for Standardisation (ISO). (1996).
- [176] S. W. Provencher. *Makromol. Chem.* 180, 201. (1979).
- [177] K. Grieve, P. Mulvaney, F. Grieser. *Current Opinion in Coll. and Interface Sci.* 5, 168 (2000).
- [178] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney. *Coordination Chem. Rev.* 249, 1870 (2005).
- [179] A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner. *ChemPhysChem*. 1, 18 (2000).
- [180] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schuth. *Angewandte Chemie Int.* 46, 1222 (2007).
- [181] M. C. Daniel, D. Astruc. *Chem. Rev.* 104, 293 (2004).
- [182] I. L. Medintz, H. T. Uyeda, E. R. Goldman, H. Mattoussi. *Nature Materials*. 4, 435 (2005).
- [183] D. A. Giljohann, D. S. Seferos, W. L. Daniel, M. D. Massich, P. C. Patel, C. A. Mirkin. *Angew Chem Int.* 49, 3280 (2010).
- [184] M-C Daniel, D. Astruc. *Chem. Rev.* 104, 293 (2004).
- [185] C. Zhang, B. Yoon, U. Landman. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 2228 (2007).
- [186] J. F. Hainfeld, F. R. Furuya. *J. Histochem. Cytochem.* 40, 177 (1992).
- [187] C-A. J. Lin, T-Y. Yang, C-H Lee, S.H. Huang, R.A. Sperling, M. Zanella, J.K. Li, J-L. Shen, H-H. Wang, H-I Yeh, W.J. Parak, W.H. Chang. *ACS Nano*. 3, 395 (2009).
- [188] M. Pelton, J. Aizpurua, G. Bryant, *Laser & Photon. Rev.* 2, 136 (2008).
- [189] S. Nie, S. R. Emory. *Science*. 275, 1102 (1997).
- [190] U. K. Ghosh, T. Pal. *Chem. Rev.* 107, 4797 (2007).
- [191] D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr. *Metal Nanoparticles: synthesis, characterization and applications*. Marcel Dekker, Inc. New York (2002).
- [192] J. C. Fuentes, J. R. Rey, M. A. Lopez-Quintela. *Synthesis of subnanometric metal nanoparticles. Encyclopedia of nanotechnology*, Springer V, New York (2011).

- [193] R. J. Candal, S. A. Bilmes y M. A. Blesa. *Semiconductores con actividad fotocatalítica* en M. Blesa *Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea*. Ed. La Plata (2011).
- [194] E. Roduner. *Chem. Soc. Rev.* 35, 583 (2006).
- [195] S. Bose, P. Raychaudhuri, R. Banerjee, P. Ayyub. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 74, 224502 (2006).
- [196] S. Tokonami, Y. Yamamoto, H. Shiigi, T. Nagaoka. *Analytica Chimica Acta* 716, 76 (2012).
- [197] R. Bhattacharya, P. Mukherjee. *Adv. Drug Deliv. Rev.* 60, 1289 (2008).
- [198] B. D. Chithrani, A. A. Ghazani, W.C.W. Chan. *Nano Lett.* 6, 662 (2006).
- [199] B. D. Chithrani, W. C. W. Chan. *Nano Lett.* 7, 1542 (2007).
- [200] N. Anton, J-P Benoit, P. Saulnier. *J. Control. Rel.* 128 185 (2008).
- [201] C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham. *The Chemistry of Nanomaterials*. Vol 1 y 2, Wiley-VCH, Alemania (2004).
- [202] G. Schmid. *Nanoparticles. From theory to application* Wiley-VCH, Alemania (2004).
- [203] M. Boutonnet, S. Lögdberg, E. E. Svensson. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 13, 270 (2008).
- [204] M. A. Lopez-Quintela. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 8, 137 (2003).
- [205] M. A. Lopez-Quintela, C. Tojo, M. C. Blanco, L. Garcia Rio, J. R. Leis. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 9, 264 (2004).
- [206] M. P. Pileni. *J. Phys. Chem. C* 111, 9019 (2007).
- [207] S. Quintillán, C. Tojo, M. C. Blanco, M. A. López-Quintela. *Langmuir*. 17, 7251 (2001).
- [208] M. de Dios, F. Barroso, C. Tojo, M. A. López-Quintela. *J. Colloid Interface Sci.* 333, 741 (2009).
- [209] F. Xu, Q. Zhang, Z. Gao. *Colloids Surf. A* 417, 201 (2013).
- [210] S. He, H. Chen, Z. Guo, B. Wang, C. Tang, Y. Feng. *Colloids Surf. A* 429, 98 (2013).
- [211] M. Murawska, M. Wiatr, P. Nowakowski, K. Szutkowski, A. Skrzypczak, M. Kozak. *Radiation Physics and Chemistry* 93, 160 (2013).

- [212] A. Kumar Tiwari, S. Gangopadhyay, C-H. Chang, S. Pande, S. Kumar Saha. *J. Colloid Interface Sci.* 445, 76 (2015).
- [213] S. Chavda, K. Kuperkar, P. Bahadur. *J. Chem. Eng. Data.* 56, 2647 (2011).
- [214] D. P. Acharya, J. M. Gutiérrez, K. Aramaki, K-I Aratani, H. Kunieda. *J. Colloid Interface Sci.* 291, 236 (2005).
- [215] S. Magdassi, M. Ben Moshe, Y. Talmon, D. Danino. *Colloids Surf. A.* 212, 1 (2003).
- [216] S. De, V. K. Aswal, P. S. Goyal, S. Bhattacharya. *Chem. Phys. Lett.* 303, 295 (1999).
- [217] T. Lu, J-Bn Huang, D. Liang. *Langmuir.* 24, 1740 (2008).
- [218] X-L Cao, J. Feng, L-L Guo, Y-w Zhu, L. Zhang, L. Zhang, L. Luo, S. Zhao. *Colloids Surf. A.* 490, 41 (2016).
- [219] L. Cheng, Z. Jiang, J. Dong, B. Cai, Y. Yang, X. Li, C. Chen. *J. Colloid Interface Sci.* 401, 97 (2013).
- [220] C. Stubenrauch, R. Miller. *J. Phys. Chem. B.* 108, 6412 (2004).
- [221] B. A. Noskov. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 15, 229 (2010).
- [222] J. Cheng, J-H Zhou, Y-C Li, J-Z Liu, K. Cena. *Fuel* 87, 2620 (2008).
- [223] E. D. Shchukin, A. V. Pertsov, E. A. Amelina, A. S. Zelenev, Mobius D. y Miller R. *Colloid and Surface Chemistry*. 1st ed. Vol. 12. Elsevier Science B.V. Amsterdam (2001).
- [224] D. Langevin. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 46, 47 (2014).
- [225] H. Diamant, D. Andelman. *Progr. Colloid Polym. Sci.* 103, 51 (1997).
- [226] S. S. Dukhin, G. Kretzschmar, R. Miller. *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces Theory, experiment, Application*. Elsevier (1995).
- [227] E. H. Lucassen-Reynders, *Surface elasticity and viscosity in compression/dilation*, en *Anionic Surfactants*, Dekker, New York (1981).
- [228] R. Miller, R. Wüstneck, J. Krägel, G. Kretzschmar; *Colloids Surf.* 111, 75 (1996).
- [229] L. Mivehi, R. Bordes K. Holmberg, *Langmuir.* 27, 7549 (2011).
- [230] A. M. Durantini, R. D. Falcone, J. J. Silber, N. M. Correa. *J. Phys. Chem. B.* 117, 3818 (2013).
- [231] M. Ueda, Z.A. Schelly, *Langmuir.* 5, 1005 (1989).
- [232] J. P. Saxena, W.H. Stafford, W.L. Stafford, *J. Chem. Soc.* 1579 (1959).
- [233] R. D. Skwierczynski, K. A. Connors. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 467 (1994).
- [234] J. Ortega, C. Ràfols, E. Bosch, M. Rosés. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1497 (1996).
- [235] L. Sepulveda, E. Lissi, F. Quina. *Adv. Colloid Interface Sci.* 25, 1 (1986).

- [236] N. M. Correa, D. H. Zorzan, L. D'Anteo, E. Lasta, M. Chiarini, G. Cerichelli. *J. Org. Chem.* 69, 8231 (2004).
- [237] N. M. Correa, J. J. Silber. *J. Molec. Liquids.* 72, 163 (1997).
- [238] J. A. Gutierrez, R. D. Falcone, J. J. Silber, N. M. Correa. *Dyes and Pigments.* 95, 290 (2012).
- [239] K.S. Birdi, *Colloid Polym. Sci.* 26, 628 (1982).
- [240] H.N. Singh, S. Swarup, R.P. Singh, S.M. Saleem, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 87, 1115 (1983).
- [241] S. Kumar, S. Singh, H. Singh, *J. Surf. Sci. Technol.* 2, 85 (1986)
- [242] S.P. Moulik, L.G. Digout, W.M. Aylward, R. Palepu, *Langmuir.* 16,3101 (2000).
- [243] I. Digout, K. Bern, R. Palepu, S.P. Moulik, *Colloid Polym. Sci.* 279, 655 (2001).
- [244] S.K. Hait, S.P. Moulik, *Langmuir.* 16, 6736 (2002).
- [245] F. Monroy, F. Ortega, R. G. Rubio. *Phys. Rev. E.* 58, 7629 (1998).
- [246] G. Loglio, P. Pandolfini, R. Miller, A. V. Makievski, J. Krägel, F. Ravera, B. A. Noskov. *Colloids Surf. A.* 261, 57 (2005).
- [247] International Electrotechnical Commission (IEC), Multilingual Dictionary-electricity, *Electronics and Telecommunications*, 5th edition, 551-20-13, Section 551-20, Power Electronics-Harmonic Analysis, Geneva.(2002).
- [248] R.C. Jaeger, T.N. Blalock, *Microelectronic Circuit Design*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York.(2003).
- [249] J. Lucassen, M. Van Den Tempel, *Chem. Eng. Sci.* 27, 1283 (1972).
- [250] H. Ritacco, D. Langevin, H. Diamant, D. Andelman. *Langmuir.* 27, 1009 (2011).
- [251] H. Ritacco, D. Kurlat, D. Langevin. *J. Phys. Chem. B.* 107, 9146 (2003).
- [252] G. Kretzschmar, J. Li, R. Miller, H. Motschmann, H. Möhwald. *Colloids Surf. A.* 114, 277 (1996).
- [253] P. Joos, M. Van Uffelen. *Colloids Surf. A.* 15, 213 (1993).
- [254] S. R. Derkach, J. Krägel, R. Miller. *Colloid Journal*, 71, 1 (2009).
- [255] N. W. Tschoegl. *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*. Berlin, Springer Berlin (1989).
- [256] S. W. Provencher, V. G. Dovi. *J. Biochem. Biophys. Meth.* 1, 313 (1979).
- [257] J. Jakes, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, 1815 (1995).
- [258] B. H. Zimm. *J. Chem. Phys.* 16, 1099 (1948).

- [259] B. H. Zimm. *J. Chem. Phys.* 13, 141 (1945).
- [260] B. H. Zimm. *J. Chem. Phys.* 16, 1093 (1948).
- [261] C. A. Gracia, S. Gomez-Barreiro, A. Gonzalez-Perez, J. Nimo, J. R. Rodríguez. *J. Colloid Interface Sci.* 276, 408 (2004).
- [262] P. J. Wyatt. *Anal. Chem. Acta.* 272, 1 (1993).
- [263] R. J. Young, P. A. Lovell, *Introduction to Polymers*. Chapman and Hall, London (1991).
- [264] C. Burguière, C. Chassenieux, B. Charleux. *Polymer*. 44, 509 (2003).
- [265] N. M. Correa, P. A. R. Pires, J. J. Silber, O. A. El Seoud, *J. Phys. Chem. B.* 109, 21209 (2005).
- [266] L. P. Novaki, O. A. El Seoud, *J. Colloid Interface Sci.* 202, 391 (1998).
- [267] L. P. Novaki, N. M. Correa, J. J. Silber, y O. A. El Seoud, *Langmuir*. 16, 5573 (2000).
- [268] L. P. Novaki, P. A. R. Pires, O. A. El Seoud. *Colloid Polym. Sci.* 278, 143 (2000).
- [269] O. A. El Seoud, N. M. Correa, L. P. Novaki, *Langmuir*. 17, 1847 (2001).
- [270] E. Odella, R. D. Falcone, J. J. Silber, N. M. Correa. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16, 15457 (2014).
- [271] J. T. Reilly, J. M. Walsh, M. L. Greenfield, M. D. Donohue. *Spectrochimica Acta*. 48, 1459 (1992).
- [272] J. J. Peyre, G. Principi. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* 101, 605 (1972).
- [273] J. J. Olivero, R. L. Longbothum. *J. Quant. Spec. Rad. Tr.* 17, 233 (1977).
- [274] J. L. Salager, A. Graciaa, J. Lachaise, *J. Surfactants Deterg.* 1, 403 (1998).
- [275] A. Graciaa, J. Lachaise, C. Cucuphat, M. Bourrel, J. L. Salager, *Langmuir*. 9, 3371 (1993).
- [276] A. Graciaa, J. Lachaise, C. Cucuphat, M. Bourrel, J. L. Salager. *Langmuir*. 9, 669 (1993).
- [277] O. Zheng, J. X. Zhao, R. T. Chen, X. M. Fu. *J. Colloid Interface Sci.* 300, 310. (2006).
- [278] S. S. Quintana, F. Moyano, R. D. Falcone, J. J. Silber, N. M. Correa. *J. Phys. Chem. B.* 113, 6718 (2009).
- [279] O. F. Silva, Mariana A. Fernandez, J. J. Silber, R. H. de Rossi, N. M. Correa. *ChemPhysChem*. 13, 124 (2012).

- [280] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84th ed. CRC Press, Boca Raton, FL (2003).
- [281] Maitra, A. *J. Phys. Chem.* 88, 5122 (1984).
- [282] M. Wong, J. K. Thomas, T. Navak. *J. Am. Chem. Soc.* 99,4730 (1977).
- [283] A. Llor, P. Pigny. *J. Am. Chem. Soc.* 108, 7533 (1986).
- [284] J. R. Hansen. *J. Phys. Chem.* 78, 3 (1974).
- [285] R. McNeil, J. K. Thomas. *J. Colloid Interface Sci.* 83, 1 (1981).
- [286] N. M. Correa, M. A. Bisutti. J. J. Silber. *J. Colloid Interface Sci.* 184, 570 (1996).
- [287] M. Novaira; M. A. Bisutti. J. J. Silber. N. M. Correa. *J. Phys. Chem. B.* 111, 748 (2007).
- [288] E. B. Abuin, E. A. Lissi. *Bol. Soc. Chil. Quim.* 34, 59 (1989).
- [289] M. Almgren, F. Grieser, F. K. Thomas. *J. Am. Chem. Soc.* 101, 279 (1979).
- [290] K. K. Karukstis, A. A. Frazier, C. T. Loftus, A. S. Tuan. *J. Phys. Chem. B.* 102, 8163 (1998).
- [291] K. K. Karukstis, C. A. Zieleniuk, M. J. Fox. *Langmuir.* 19, 10054 (2003).
- [292] R. D. Falcone, N. M. Correa, J. J. Silber. *Langmuir.* 25, 10426 (2009).
- [293] A. J. Kirby, P. Camilleri, J. B. F. N. Engberts, M. C. Feiters, R. J. M. Nolte, O. Söderman, M. Bergsma, P. C. Bell, M. L. Fielden, C. L. García Rodríguez, P. Guédát, A. Kremer, C. McGregor, C. Perrin, G. Ronsin, M. C. P. van Eijk. *Angew. Chem. Int.* 42, 1448 (2003).
- [294] A. Bhadani, S. Singh. *Langmuir.* 25, 11703 (2009).
- [295] X. Liang, Z-J Wang, C-J Liu. *Nanoscale Res. Lett.* 5, 124 (2010).
- [296] J. Rodríguez-Fernández, J. Pérez-Juste, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán. *J. Phys. Chem. B.* 109, 14257 (2005).
- [297] T. Hendel, M. Wuthschick, F. Kettemann, A. Birnbaum, K. Rademann, J. Polte. *Anal. Chem.* 86, 11115 (2014).
- [298] D. A. Shirley, *Phys. Rev. B*, 5, 4709 (1972).
- [299] T. Rangel, D. Kecik, P. E. Trevisanutto, G-M. Rignanese, H. Van Swygenhoven, V. Olevano, *Phys. Rev. B*, 86, 125125 (2012).
- [300] G. Absalan, M. Akhond, H. Ershadifar, M. Ali Rezaei. *Colloids Surf. A.* 486, 192 (2015).
- [301] D. Wu, Y. Feng, G. Xu, Y. Chen, X. Cao, Y. Li. *Colloids Surf. A.* 299, 117 (2007).

- [302] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press California. 1992 2ed. pp 357.
- [303] V. Cuong, V. Nguyen Thanh, M. P. Nguyen Chi. *Colloids Surf A*. 482, 365 (2015).
- [304] W. Zhang, G. Huang, J. Wei, D. Yan. *Desalination*. 311, 31 (2013).
- [305] J. Wei, G. Huang, L. Zhu, S. Zhao, C. An, Y. Fan. *Chemosphere*. 89, 1347 (2012).
- [306] F. Schwarzl, A.J. Staverman, *Appl. Sci. Res. A*. 4, 127 (1953).
- [307] J. D. Ferry, M.L. Williams, *J. Colloid Sci.* 7, 347 (1952).
- [308] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed. Wiley, New York (1980).
- [309] G. Yasuda, K. Ninomiya. *Nihon Gomu Kyokaishi (Proc. Japan Rubber Assoc.)*. 39, 81 (1966).
- [310] N. W. Tschoegl. *Rheol. Acta*. 10, 582 (1971).
- [311] N. W. Tschoegl. *Rheol. Acta*. 12, 82 (1973).